KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: E. ÜHLEIN, Frankfurt a. M. · Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

Band 166 | Oktober 1959 | Heft 2

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JAN 14 '60

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität Marburg/Lahn

Dietzel, H.-W. und *F. H. Müller*, DK-Messungen an extrem verdünnten Polymerenlösungen in unpolarem Lösungsmittel (mit 24 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) . 97

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität Marburg/Lahn

Dick, W. und *F. H. Müller*, Gerät zur Messung von Schallgeschwindigkeiten in drahtförmigen Proben (mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 113

Aus dem Institut für physikalische Chemie, Debrecen (Ungarn)

Imre, L., Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktions-Kinetik. IV. Teil: Thermodynamik der Übergangsschichten an fest-flüssigen Phasengrenzen (mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen) 122

Andrussow, Leonid (Paris), Viskosität makromolekularer und kolloider Lösungen, ihre Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit (mit 9 Abbildungen und 1 Tabelle) 135

From the Department of Chemistry, University of Utah (U. S. A.)

Ruoff, Arthur L., Denver L. Prince, J. Calvin Giddings and *George H. Stewart*, The Diffusion Analogy for Solvent Flow in Paper (with 13 figures in 15 details and 1 table). 144

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 59 Abbildungen in 68 Einzeldarstellungen und 14 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/Main

Stauff, Joachim und *Gerd Rümmler*, Eine Methode zur Bestimmung partieller spezifischer Volumen in kleinen Flüssigkeitsmengen (mit 2 Abbildungen und 5 Tabellen) 152

Buchbesprechungen 160

Zur Besprechung eingegangene Bücher 165

Referate 165

Soeben erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · XVIII, 474 Seiten mit 47 Abb. u. 15 Tab. 1959. Ganzleinen DM 50,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 166 Oktober 1959 Heft 2

Aus dem Labor für Hochpolymere, Marburg/Lahn

DK-Messungen an extrem verdünnten Polymerenlösungen in unpolarem Lösungsmittel*)

*Von H.-W. Dietzel***) und F. H. Müller*

Mit 24 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 10. Juni 1959)

A. Einleitung

1. Problemstellung

Aus DK-Messungen an Lösungen von polarer Substanz in unpolaren Lösungsmitteln lassen sich unter Anwendung der *Debye*schen Theorie Werte der molekularen Dipolmomente (Partialmomente) des Gelösten ableiten. Die Untersuchungen zeigen, daß unterhalb einer gewissen Konzentration – abhängig von der Größe des zu ermittelnden Momentes und zuweilen abhängig von der Art des Gelösten – stets ein linearer Zusammenhang von DK-Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel und der Konzentration besteht. Werden Abweichungen von der Linearität beobachtet, so läßt dies entweder auf einen systematischen Fehler in den Messungen schließen oder – falls dieses mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann – auf ein Verhalten besonderer Art, das weiterer Untersuchungen wert ist.

Während bei Lösungen von niedermolekularen Komponenten die Linearität im Konzentrationsbereich von Null bis 1 Mol% oder darüber, außer in speziellen Fällen[1]), stets gefunden wurde, scheinen nun Versuche mit polaren hochpolymeren Gelöstem Abweichungen zu zeigen.

Es war die Aufgabe nachzuprüfen, ob diese Abweichungen aus versuchstechnischen Gründen erklärbar sind oder ob ihnen eine reale physikalische Bedeutung zugeschrieben werden muß.

2. Einleitende Bemerkungen

Anomalien im Verlauf der DK mit der Konzentration wurden von *F. H. Müller* und *E. Jung* (15) am System Polyvinylazetat (PVAz)-Benzol und von *R. F. Boyer* (priv. Mitt.) am System Polychlorstyrol-Benzol beobachtet. Bei Konzentrationen unter 0,1 Mol% wurden in beiden Fällen etwas zu große Werte für $\Delta\varepsilon$, die Differenz zwischen der DK der Lösung und der des Lösungsmittels gefunden. Die Messungen von *E. Jung* lieferten außerdem bei Extrapolation von höheren Konzentrationen aus auf unendliche Verdünnung statt Null einen positiven Wert für $\Delta\varepsilon$. Eine Meßkurve ist in Abb. 1 wiedergegeben.

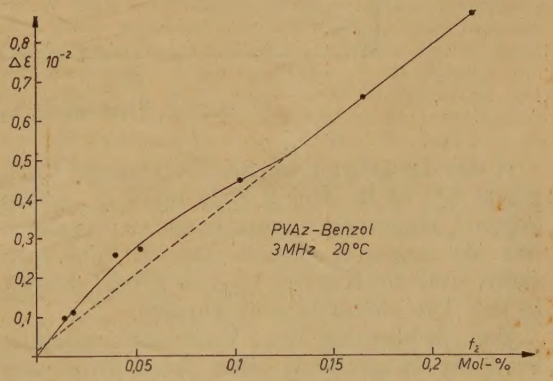


Abb. 1. Messung *E. Jung*: PAVz-Benzol, 3 MHz, 20° C. Die weiteren streng linear der gestrichelten Extrapolationsgeraden entsprechenden Meßpunkte bis zu Konzentrationen von 3 Mol% sind nicht eingezeichnet, da andernfalls die Anomalien nahe Null undeutlich erkennbar wären. Die Größe der Punkte entspricht dem Meßfehler

Die dort extrapolierte Gerade ist noch durch weitere Meßpunkte außerhalb des hier wiedergegebenen Bereiches bei höheren Konzentrationen (bis 3 Mol%!) gesichert. Diese letztere Tatsache gestattet, die Neigung aus den Meßpunkten oberhalb 0,15 Mol% so gut festzulegen, daß das extrapolierte $\Delta\varepsilon \neq 0$ für $f_2 = 0$ als außerhalb der Fehlergrenzen der Apparatur liegend betrachtet werden muß.

*) Diplomarbeit von *H.-W. Dietzel*, Universität Marburg (1957).

**) Jetzige Anschrift: Weil a. Rh., Mühlenrain 32.

[1]) So lagern sich z. B. bei Benzoesäure in Benzol bei geringen Konzentrationen je zwei Moleküle so zusammen, daß ihre Momente neutralisiert werden. (Messungen *F. H. Müller*, unveröffentlicht.)

Analoge Unregelmäßigkeiten bei ungefähr denselben oder noch etwas geringeren Konzentrationen wurden nun mehrfach bei der Messung einer anderen Größe, nämlich der spezifischen Viskosität von Hochpolymeren in Abhängigkeit von der Konzentration, gefunden.

Hier sei als Beispiel von vielen eine Messung von *D. J. Streeter* und *R. F. Boyer* (19) am System Polystyrol-Toluol wiedergegeben (Abb. 2.)

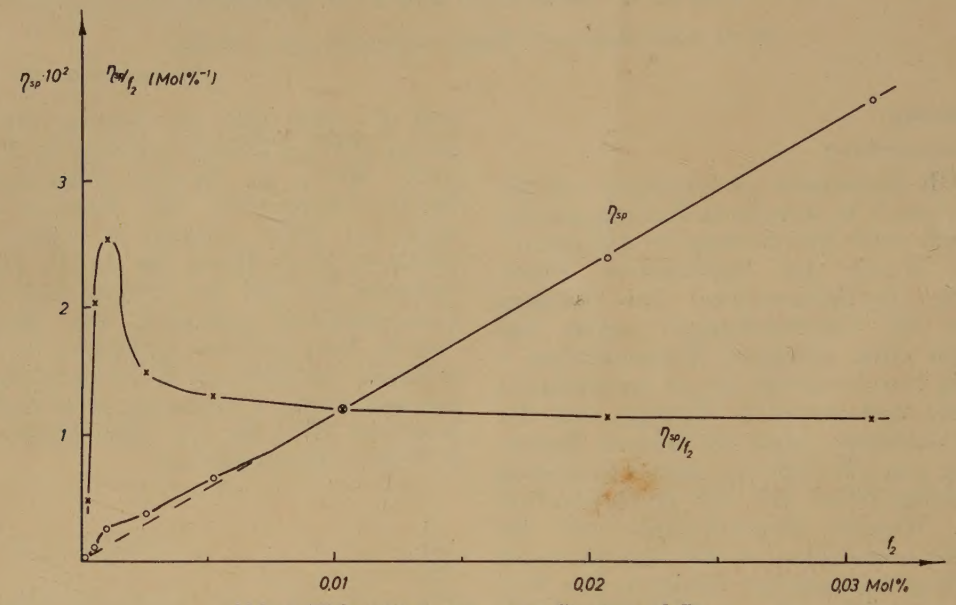


Abb. 2. Viskositätsmessung von *Streeter* und *Boyer*

Außer der gebräuchlichen Auftragung η_{sp}/f_2 gegen f_2[2]) ist in Abb. 2 auch noch η_{sp} selbst gegen f_2 eingetragen, zum besseren Vergleich mit $\Delta\varepsilon$ gegen f_2 gemäß Abb. 1. Wie man sieht, sind die Kurven $\eta_{spez} \leftrightarrow f_2$ und $\Delta\varepsilon \leftrightarrow f_2$ in der Tat einander sehr ähnlich.

Zur Erklärung der Viskositätsanomalie wird die Möglichkeit einer Adsorption von makromolekularer Substanz an der Glaswand der Kapillaren diskutiert (16). Der dadurch verringerte Kapillarenquerschnitt würde eine Erhöhung der spezifischen Viskosität vortäuschen.

Streeter und *Boyer* (2, 19) wollen wenigstens teilweise die Abweichungen von der linearen – bzw. in größerem Konzentrationsbereich quadratischen – Funktion[3]), die etwa bei 0,1 Mol% beginnt, auf die bei diesen Konzentrationen nicht mehr vorhandene gegenseitige sterische Beeinflussung der einzelnen Knäuel und somit auf eine wahre Eigenschaft der Lösungen zurückführen. Damit bestünde eine Möglichkeit, aus der Lage und Größe der Anomalie Schlüsse über die Ausdehnung der Knäuel und folglich auch über das Molekulargewicht zu ziehen. *Batzer* und Mitarb. (1) konnten tatsächlich eine Abhängigkeit der Anomalie vom Molekulargewicht und Verzweigungsgrad feststellen. Lichtstreuungsmessungen von *H. P. Frank* (5) jedoch, die im Anschluß an die Beobachtungen von *Streeter* und *Boyer* gemacht wurden, erbrachten ein völlig normales Streuverhalten der Lösungen und haben keine Dimensionsänderung der Knäuel erkennen lassen. *H. P. Frank* ging bis zu Konzentrationen von etwa $^1/_{1000}$ Mol% herab.

Zum Vergleich seien hier noch zwei eigene DK-Messungen (Abb. 3) angefügt, die in ihrer Darstellung $\Delta\varepsilon/f_2$ gegen f_2 der in der Literatur gebräuchlichen Auftragung η_{sp}/f_2 gegen f_2 entsprechen. Beim niedermolekularen Chlorbenzol erkennt man den von der Theorie geforderten konstanten Verlauf, während bei PVAz für niedrige Konzentrationen ein Anstieg auftritt, der einem Maximum entsprechen könnte.

Die Parallelen zwischen viskosem und dielektrischem Verhalten von verdünnten hochpolymeren Lösungen – wobei die Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden

[2]) f_2 = Molenbruch der gelösten Komponente.

[3]) Für die spezifische Viskosität gilt im einfachsten Falle $\eta_{sp} = ac$ (mit $a = z$ = Viskositätszahl), wenn c ein Maß der Konzentration ist. Meist muß man noch ein quadratisches Glied berücksichtigen: $\eta_{sp} = ac + bc^2$. Für die in der Literatur übliche Auftragung ergibt sich dann: $\eta_{sp} = a = z$ bzw.: $\eta_{sp}/c = a + bc = z + Kz^2$ (vgl. 20).

Verlauf auch noch im ähnlichen Konzentrationsbereich auftreten – legen nahe, neben der seit einigen Jahren ausführlichen Diskussion der Viskositätsanomalie in der Literatur auch die dielektrischen Effekte zu untersuchen. Dies schien um so mehr erwünscht, als die Fehlermöglichkeiten bei dielektrischen Untersuchungen zum Teil andere als bei viskosimetrischen Messungen sind.

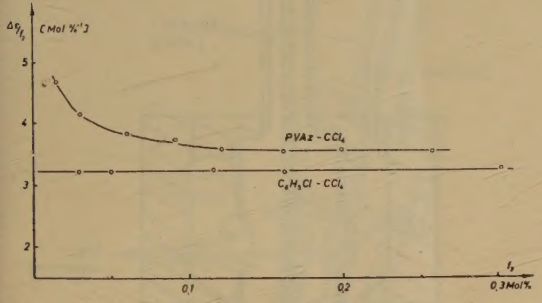


Abb. 3. $\Delta\varepsilon/f_2 = F(f_2)$ zum Vergleich mit Viskositätsmessungen

B. Apparatives

1. Die Meßapparatur

a) Die Brücke

Derartige Messungen erfordern die Erfüllung außergewöhnlicher Bedingungen. Soll die erwähnte Anomalie einwandfrei erkennbar sein, müssen Änderungen in der DK, kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$, erfaßt werden[4]). Es müssen also alle Fehlermöglichkeiten eingehend diskutiert werden[5]).

Die Messungen wurden mit dem von *Ad. Engelter* und *F. H. Müller* (4) beschriebenen Präzisions-DK-Meßgerät durchgeführt, das im Prinzip eine *Tuttle*-Brücke (21) darstellt.

Meßzelle und Abgleichkondensatoren liegen parallel. Eine Vergrößerung der Kapazität der Meßzelle ist durch eine entsprechende Verkleinerung des Meßkondensators zu kompensieren. Deshalb müssen sowohl die Senderfrequenz als auch der Abgleichpunkt der Brücke für die Dauer eines Meßzyklus, wie er sich durch Flüssigkeitswechsel und jeweiligen Temperaturangleich ergibt (etwa $^1/_2$ bis 1 Std.), tunlichst innerhalb der Anzeigeempfindlichkeit der Apparatur konstant bleiben. Diese Bedingung war bei der hier geforderten hohen Meßgenauigkeit zunächst nicht ohne weiteres erfüllt.

Man könnte diese Schwierigkeit vermeiden, wenn man nicht Flüssigkeits- und Meßkondensator fest parallel schaltet, sondern durch eine Umschaltung den Flüssigkeitskondensator durch den Meßkondensator ersetzt. Ein solcher Schalter muß aber auf mindestens 10^{-4} pF in der Kapazität und $10^{-2}\ \Omega$ im Übergangswiderstand reproduzierbar arbeiten.

Für die Heterodynmethoden läßt sich diese Umschaltung mit Erfolg verwenden, wobei dann der Nullpunkt und die Frequenz nur noch für die kurze Zeit der Umschaltung und Ablesung konstant gehalten werden müssen (12). Die hier erforderlichen Schalter können aber nicht gegen Erde arbeiten, so daß sie bei der geforderten Meßgenauigkeit für die *Tuttle*-Brücke erhebliche konstruktive Schwierigkeiten bieten (man schaltet hier das „heiße" Ende der Kondensatoren!).

Um die erforderliche Nullpunktskonstanz zu erreichen, erwies sich eine Temperierung der Brücke als notwendig. Dies wurde in ausreichender und einfacher Weise erreicht, indem das Doppel-*T*-Glied und der HF-Generator in einem Luftthermostaten von etwa 0,3 m³ Volumen so eingebaut wurden, daß sie von allen Seiten von der temperierten Luft umspült werden[6]).

Die Bedienungsknöpfe sind herausgeführt. Die Schalter für die Festkondensatoren auf der oberen Deckplatte sind durch einen am Luftthermostatendeckel befestigten Sack aus Kunststoffolie zu bedienen. An der einen Seitenwand des Brückengehäuses ist der Flüssigkeitskondensator in einem zusätzlichen Temperierbad fest montiert. Die Einfüllröhrchen sind bis über den Deckel des Luftthermostaten herausgeführt. Die Luft tritt an der Rückwand rechts unten ein und wird oben links wieder abgesaugt. Die Quecksilberkugel des Kontaktthermometers wird unmittelbar von der eintretenden Luft umspült. Die Heizeinheit selbst und der Ventilator zur Umwälzung der Luft wurde außerhalb aufgestellt und über Gummischläuche mit dem Thermostaten verbunden. Eine Übertragung von mechanischen Schwingungen des Ventilators ist damit ausgeschlossen. Auf rasche und vollständige Umwälzung der eingeschlossenen Luft wurde besonders geachtet[7]). Die Temperatur wurde auf 30°C einreguliert. Damit ist bei normaler Zimmertemperatur eine stabile Thermostatisierung ohne zusätzliche Kühlung möglich.

Die Apparatur arbeitete jedoch erst dann zufriedenstellend, als auch noch zusätzlich für eine konstante Feuchtigkeit der eingeschlossenen Luft gesorgt war. Am besten hat sich zur Regulierung eine gesättigte Salzlösung mit Bodenkörper bewährt: Die in den

[4]) In dieser Arbeit ist stets die sogenannte relative *DK* gemeint, d. h. das Verhältnis der Kapazität eines Kondensators mit der betreffenden Substanz als Dielektrikum zu dessen Kapazität im Vakuum.

[5]) Bei der Angabe handelt es sich um die Meßrichtigkeit, wenn man die Nomenklatur von *F. Oehme*, Dielektr. Meßmethoden, Monographie Nr. 70, Angew. Chemie (Weinheim 1958) anwendet. Die Ablesegenauigkeit ist größer, die Anzeigeempfindlichkeit wesentlich größer $\left(\frac{1}{2} \cdot 10^{-6}\right)$. Die Forderungen sind also extrem und selbst von käuflichen Präzisionsgeräten kaum erfüllt.

[6]) Den Sender gleichzeitig mit zu temperieren, ist deshalb besser, weil dessen Frequenzkonstanz (Quarzsteuerung) die Meßgenauigkeit mitbestimmt.

[7]) Eine ursprünglich vorgesehene kontinuierliche Thyratron-Steuerung der Heizung erwies sich wegen der großen Wärmekapazität des Brückengehäuses als nicht notwendig, so daß die nur als Probeaufbau gedachte Steuerung durch ein Kontaktthermometer beibehalten werden konnte.

Thermostatenkasten eintretende Luft streicht über eine Wanne mit MgCl-Lösung hinweg.

Nach etwa vierstündiger Einbrenndauer beträgt die monotone und langsame Änderung des Nullabgleiches über Stunden nun nur einige Skalenteile.

Zur Vereinfachung wurde als Nullanzeigeverstärker ein für die Generatorfrequenz 3 MHz ausgelegter Überlagerungsempfänger (HF-Stufe, 2 Zwischenfrequenzstufen, Gleichrichter und Endstufe) mit einem Lautsprecher verwendet. Damit besteht zwar keine Möglichkeit mehr, Art und Größe der Verstimmung wie bei der phasenabhängigen Nullanzeige (4) festzustellen, dafür wird jedoch die Modulation der Generatorspannung überflüssig.

Bei Erfüllung der Abgleichbedingung ist nämlich die am Empfängereingang liegende HF-Spannung gleich Null. Die Spannung des Senders ist mit einem Rauschpegel „moduliert". Im Abgleichpunkt kann dieser nicht mehr vom Empfänger verstärkt werden, und das Rauschen am Ausgang verschwindet. Diese Nulleinstellung erwies sich als außerordentlich scharf und erlaubt ohne weiteres, den Abgleich mit einer Ablesegenauigkeit von besser als 1 Skt. am Abgleichkondensator für den Imaginärteil ($\pm\ 1 \cdot 10^{-4}$ pF) zu erreichen. Das heißt, bei C_6H_6 als Meßkondensatorfüllung ($C = 50$ pF) $\frac{\Delta C}{C}$ auf $\pm\ 0{,}5 \cdot 10^{-6}$. Der Abgleichpunkt ist damit mindestens ebenso genau festzustellen wie bei der Oszillographenablesung. Der Grobabgleich erfolgt mit Hilfe einer Abstimmanzeigeröhre.

In Abb. 4 ist der jetzige Aufbau der Apparatur in einem Blockschaltbild skizziert.

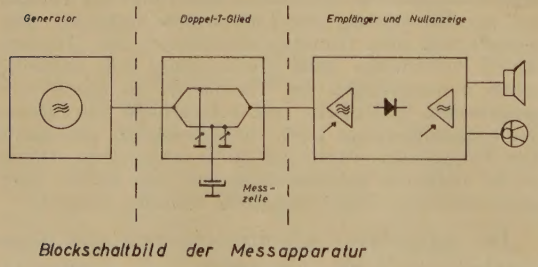


Abb. 4. Blockschaltbild der Meßapparatur

b) *Die Meßzelle*

Die zuerst verwendete Meßzelle war ein handelsübliches Erzeugnis der Firma Kipp & Zonen.

Sie war nach einer bei *Henriquez* (8) angegebenen Konstruktion aus zwei konzentrischen, oben und unten miteinander verschmolzenen Glaszylindern angefertigt, von denen der innere außen, der äußere innen mit Platin belegt war. Ein zuverlässiges Arbeiten war bei den hier gestellten Forderungen jedoch mit diesem Kondensator nicht gewährleistet, vor allem wegen der thermischen Nachwirkung des Glases (vgl. auch 4 S. 23). Starke Temperaturschwankungen treten beim Leerblasen der Zelle auf. Bei den Neukonstruktionen wurde deshalb Wert darauf gelegt, Glas nur sparsam zu verwenden.

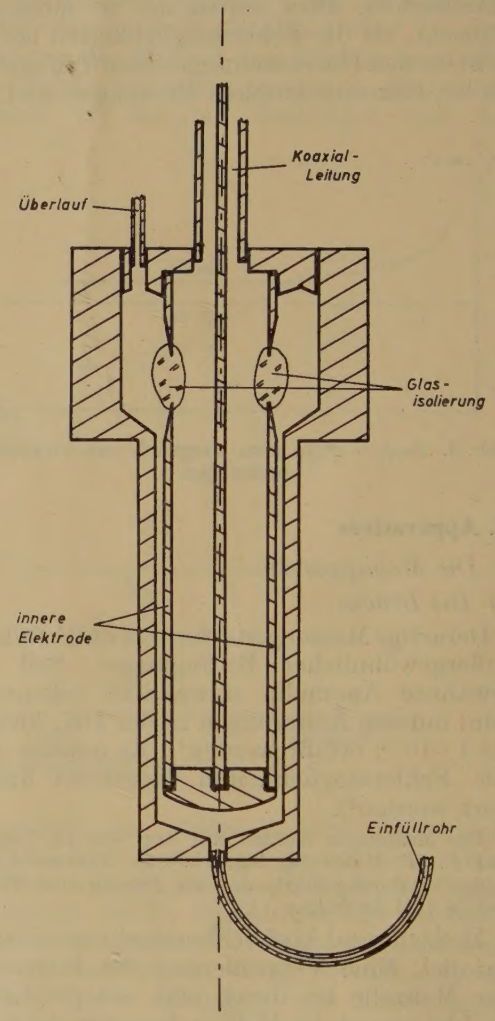


Abb. 5. Die Meßzelle A

Allgemein ist bei der Konstruktion eines Flüssigkeitskondensators darauf zu achten, daß nicht einzelne elektrische Feldlinien nacheinander die Flüssigkeit und ein anderes Dielektrikum durchlaufen, da sonst bei Variation der DK der Kondensatorfüllung Änderungen in der Feldstruktur und damit Nichtlinearitäten im Verlauf der Kondensatorkapazität mit der DK der Lösung auftreten können (12). Außerdem durften in unserem Falle beim Spülen keine Reste an makromolekularer Substanz, z. B. in Gewinden, hängenbleiben.

Die Skizze in Abb. 5 zeigt eine der Konstruktionen, die sich am besten bewährt haben.

In einem zylindrischen Mantel aus Messing ist über eine ringförmige Glasanschmelzung ein unten verschlossenes Metallrohr mit 15 mm Außendurchmesser als Gegenelektrode angebracht und über eine Koaxialleitung mit der Brücke verbunden. Der Plattenabstand beträgt 1 mm und die Leerkapazität 25 pF. Um alle

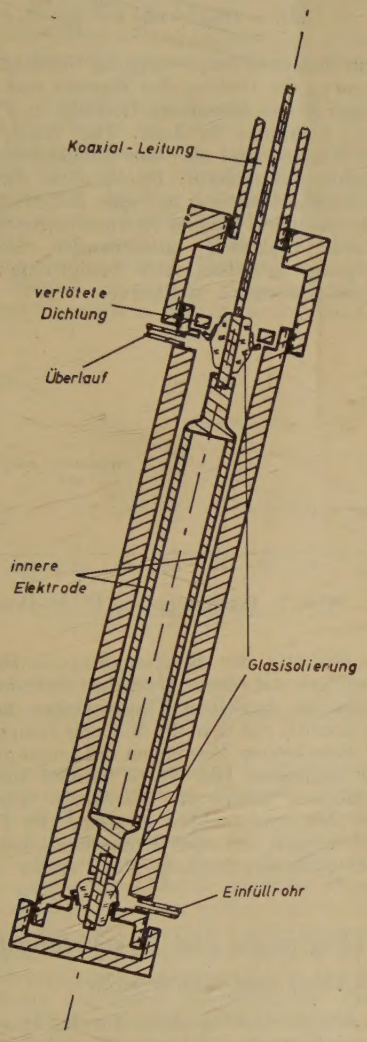


Abb. 6. Meßzelle mit kleinem Füllvolumen

Dichtungsschwierigkeiten zu vermeiden, ist der Kondensator oben zugelötet. Sämtliche Metallteile sind stark vernickelt. Die zu messende Lösung wird durch ein u-förmig gebogenes Rohr unten eingefüllt und kann in einem oben angebrachten Überlaufrohr bis zur Höhe des Einfülltrichters aufsteigen. Infolge des relativ großen Raumes über der Glasanschmelzung können etwa noch im Kondensator vorhandene Luftblasen das Meßresultat nicht stören. Dieser Vorteil wurde erkauft mit dem verhältnismäßig großen Füllvolumen von etwa 8 cm³. Die mechanische und thermische Stabilität der Zelle ist sehr gut. Die Montage am Brückengehäuse erfolgt zur Wärmeisolation über zwei 8 mm starke Keramikstäbe.

Zur Prüfung der Adsorptionshypothese erschien es zweckmäßig, Messungen in zwei Flüssigkeitskondensatoren verschiedener Geometrie durchzuführen.

Es wurde deshalb noch eine zweite Zelle gebaut. Hier wurden zur Isolation Glasdurchführungen verwendet, wie sie die Fa. Philips (Nr. 88–013/03) herstellt. In einem Messingrohr (s. Skizze Abb. 6) von 8 mm Innendurchmesser ist an zwei solchen Glasperlen ein Messingzylinder aufgehängt. Der Zylinderabstand beträgt 0,5 mm, die Kapazität ebenfalls etwa 25 pF, das Füllvolumen jedoch weniger als 1 cm³. Halterung, elektrische Zuführung und Einfüllröhrchen sind in gleicher Weise angeordnet. Der Kondensator ist etwas geneigt, um eine vollständige Füllung zu gewährleisten. Luftblasen würden sich hier bei der Messung sehr störend bemerkbar machen. Zwischen den Zylinderwänden jedoch ist mit Luftblasen wegen der geringen Oberflächenspannung der verwendeten Lösungsmittel nicht zu rechnen. Sämtliche Metallteile sind wiederum stark vernickelt worden. Auch dieser Kondensator ist in seinen mechanischen und thermischen Eigenschaften befriedigend.

Die Meßzelle muß gut thermostatisiert sein. Sie taucht völlig ein in ein kräftig und gleichmäßig gerührtes Glykolbad, das von einem an einen Flüssigkeitsthermostaten angeschlossenen Temperiermantel umgeben ist. Das Kühlwasser des Flüssigkeitsthermostaten ist vortemperiert. Bei dem Bau der Meßzellen ist die Masse der nicht mit dem Glykolbad in Berührung kommenden Metallteile – also vor allem die der inneren Elektroden – möglichst klein gehalten worden.

Die Kondensatoren sind für Messungen bei verschiedenen Temperaturen geeignet.

2. *Substanzen und deren Präparation*

Gemessen wurden mehrere Serien von Lösungen von PVAz in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol sowie Polyacrylsäureäthylester in Tetrachlorkohlenstoff und Polyvinylisobutyläther in Benzol und Dekalin. Als Beispiel für ein unpolares Hochpolymeres wurde Polystyrol (PS) in Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Sämtliche hochpolymeren Substanzen, mit Ausnahme des PS und einer Lösungsserie PVAz, wurden vor der Einwaage mehrere Tage im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Die hochpolymeren Substanzen waren zumeist technische Produkte. Das PVAz lieferte die Fa. Wacker, München, unter der Bezeichnung Vinnapas B 5. Es hat einen *K*-Wert nach *Fikentscher* von 26. Die Sorten mit höherem Molekulargewicht waren leider in Tetrachlorkohlenstoff nicht genügend löslich, so daß auf einen Vergleich verzichtet werden mußte. Das PVAz wurde im Starmix mit Kohlensäureeis gemahlen und anschließend fein gesiebt (3).

Den Polyacrylsäureester erhielten wir von der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, den Polyvinylisobutyläther von der BASF[8]). Als PS wurde Styroflexfolie aufgelöst.

[8]) Allen genannten Firmen sei hiermit verbindlichst gedankt.

Die Lösungsmittel Benzol und Tetrachlorkohlenstoff stammten von der Fa. Riedel-de-Haën, Seelze (Hann.). Es wurden zum Ansetzen der Lösungen und zum Spülen der Zelle nur Substanzen p. A. verwendet, wobei streng darauf geachtet wurde, daß für eine Meßreihe nur Material aus einer Lieferung verwendet wurde. Das Lösungsmittel Dekalin wurde mehrmals mit heißer konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, anschließend mit Alkali und dann mit destilliertem Wasser gründlich durchgeschüttelt und schließlich im Vakuum über Na-Draht destilliert.

Zur Einwaage der Lösungen diente eine Mikrowaage mit Ablesegenauigkeit bis 0,1 mg. Die üblichen Auftriebskorrektionen wurden – soweit wesentlich – beachtet. Um Verdunstungsverlust beim Umfüllen zu vermeiden, wurde jede Lösung einzeln in einem Schliffkölbchen eingewogen. Nur die Lösungen in Dekalin konnten durch Verdünnen aus einer Stammlösung hergestellt werden. Für jede Meßserie wurden etwa 10 Lösungen von jeweils mindestens 50 cm³ eingewogen, die den Konzentrationsbereich von 0,01–1 Mol% überstreichen. Selbstverständlich beziehen sich alle Konzentrationsangaben immer auf die Anzahl der monomeren Bausteine, nie auf die Zahl der Makromoleküle (Grundmolenbruch).

Nach der Einwaage wurden die Lösungen je nach Konzentration $^1/_2$ bis mehrere Stunden geschüttelt: Das Kölbchen wurde in die Watte gesetzt und in einer Dampfatmosphäre des Lösungsmittels ständig so bewegt, daß die Lösung den Schliff nicht berührt. Vor der Messung wurden die Lösungen noch einige Tage in einem abgeschlossenen Raum und – um auch hier Verdunstungsverluste auszuschließen – unter dem Dampf des jeweiligen Lösungsmittels aufbewahrt.

Das Einfüllen in die Meßzelle geschah mit Glaspipetten und Gummibällchen. Die Pipetten wurden vor der Benutzung gründlich gespült und sorgfältig getrocknet.

3. Dichte und Refraktionsmessungen

Die für die Berechnung der Molekularpolarisation erforderlichen Dichten (s. u.) wurden mit Pyknometern von 20 cm³ Volumen gemessen, deren Kapillaren genau bis zum Rand gefüllt waren. Das Volumen der Pyknometer wurde mit destilliertem Wasser bei derselben Temperatur bestimmt, bei der später die Dichten gemessen werden sollten. Da die in erster Lnie verwendeten Lösungsmittel Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sehr stark verdunsten, bereitete es Schwierigkeiten, die Dichten bei 20°C genau genug zu bestimmen (die Zimmertemperatur lag bei 22–25°C). Im vorliegenden Fall genügte aber die Kenntnis der Dichte*änderung* mit der Konzentration. Wenn man voraussetzt, daß diese Dichteänderungen für 20° und für 30° zumindest bei kleinen Konzentrationen parallel sind, ist es unwesentlich, ob die Dichtedifferenzen bei 20° oder bei 30° gemessen werden. Der aus diesem Verfahren resultierende Fehler war jedenfalls kleiner als der, der durch die Verdunstung von Lösungsmittel bei der 20°-Temperierung auf dem Wege vom Temperierbad zur Waage entstanden wäre.

Im selben Labor für andere Zwecke durchgeführte Messungen von *K. Huff* (Kolloid-Z. 166, 50, 1959, Abb. 5) bestätigen die Richtigkeit obiger Voraussetzung. *Huff* hat die Dichten von Lösungen von Polyvinylisobutyläther in Dekalin in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Es ergaben sich bei den Meßtemperaturen 20 und 30° jeweils parallele Geraden.

Es wurde also die Füllung der Pyknometer bei 30°C eingestellt, diese dann in kaltem Wasser abgeschreckt, so daß sich die Flüssigkeit ganz aus der Kapillare zurückzog und anschließend die Gewichtsdifferenz von Lösung und Lösungsmittel bei ein und demselben Pyknometer bestimmt und durch dessen Volumen dividiert.

Berücksichtigt man noch den Auftrieb der Luft, so ergibt sich (10):

$$\Delta\varrho = (m_{12} - m_1)\,\frac{\varrho_W - \varrho_L}{W}\,.$$

Darin bedeuten $(m_{12} - m_1)$ die Gewichtsdifferenz in g, ϱ_W und ϱ_L die Dichten des Wassers und der Luft in g/cm³ und W das scheinbare Gewicht in g von Wasser gleichen Volumens in Luft. Der Ausdruck in der zweiten Klammer ist also eine Richtkonstante für das betreffende Pyknometer. Durch diese Zurückführung der Dichtenbestimmung auf eine Relativmessung war es auch bei diesen kleinen Konzentrationen noch möglich, den praktisch entstehenden Fehler unter $1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ zu halten. Abb. 7 zeigt eine nach diesem Verfahren gewonnene Meßkurve.

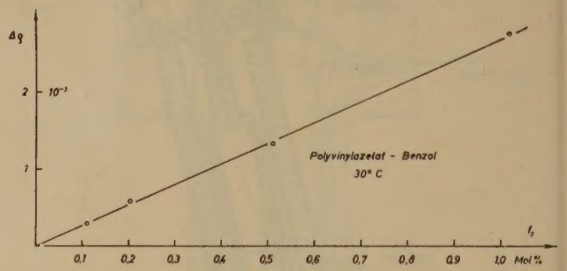


Abb. 7. Dichtemessung PVAz-Benzol

Die Messung der Brechungsexponenten zur Kontrolle erfolgte mit einem *Abbé*schen Refraktometer, das wahlweise an denselben Thermostaten angeschlossen werden konnte, mit dem die Meßzelle temperiert wurde, so daß diese beiden Messungen bei genau gleicher Temperatur vorliegen. Die Werte wurden für die gelben Natriumlinien bestimmt. Allerdings waren für die meisten der untersuchten Systeme die Lösungen zu stark verdünnt, um eine Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsexponenten noch sicher erfassen zu können.

4. Fehlergrenzen und Auswertungsformeln

a) Eichung und Ablesefehler

Die Abgleichkondensatoren für den Imaginärteil der Spannung liegen parallel zum Flüssigkeitskondensator, so daß beim Füllen der Meßzelle diese so lange verringert werden müssen, bis die Ausgangskapazität wieder erreicht ist. Zur Verfügung stehen fünf Festkondensatoren mit Kapazitäten von 2,5–40 pF, die in beliebigen Kombinationen zugeschaltet werden können, und ein um 2,5 pF veränderlicher Präzisionskondensator, dessen Einstellung in $25 \cdot 10^3$ Skt. unterteilt ist (s. auch 4).

Vor Beginn der Messungen wurden sämtliche Abgleichkondensatoren überholt und anschließend neu geeicht. Dabei war eine Absoluteichung nicht notwendig, da die Apparatur nur für Relativmessungen dienen sollte. 1 Skt. entspricht etwa $1 \cdot 10^{-4}$ pF.

Die Prüfung des Präzisionskondensators auf etwaige Abweichungen von der Linearität wurde in üblicher Weise (10) vorgenommen, indem eine kleine feste Kapazität, die mindestens auf $1 \cdot 10^{-4}$ pF definiert war, an 17 aufeinander folgenden Einstellungen dazugeschaltet wurde, so daß der gesamte Variationsbereich genau

einmal überstrichen wurde. Die Abweichungen vom Mittelwert der Zuschaltkapazität wurden aufsummiert. Die Summe aller Abweichungen muß dann Null sein, d. h. die beiden Endstellungen des Präzisionskondensators werden a priori als mit dem Fehler Null behaftet angesehen. Die Zwischensummen – also die Abweichungen von der Linearität bei der jeweiligen Trommelstellung und damit die Eichkurve – sind in Abb. 8 (oben) gegen die Skalenteilung aufgetragen. Jeder Eichpunkt wurde zehnmal gemessen und die Mittelwerte gebildet.

Da dieser Präzisionskondensator als Zylinderkondensator ausgebildet ist, dessen zentrale Elektrode durch eine Mikrometerschraube hereingeschoben werden kann, ist noch ein periodischer Fehler bei jeder Trommelumdrehung denkbar (vgl. 12). Dieser wurde in gleicher Weise mit einer entsprechend kleineren Zuschaltkapazität am Anfang, Mitte und Ende des Variationsbereiches bestimmt. Es ergab sich eine über den ganzen Bereich gleichartige sinusähnliche Kurve, deren Integral ebenfalls in Abb. 8 (unten) wiedergegeben ist[9]).

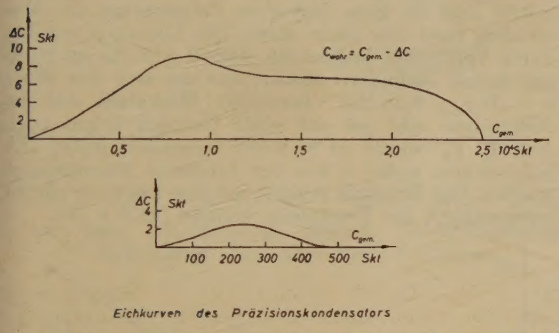


Abb. 8. Eichkurven des Präzisionskondensators

Die Festkondensatoren wurden in Skalenteilen des Präzisionskondensators geeicht. Dazu wurde noch ein Duplikat desselben angefertigt und so dazugeschaltet, daß jeweils der ganze Meßbereich des Abgleichkondensators zur Verfügung stand; denn die kleinste Festkapazität ist gerade etwas kleiner als dieser, die nächste erreicht fast die Summe dieser beiden und so fort. Dabei pflanzt sich der Fehler natürlich auch entsprechend fort. Eine Fehlerrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab einen mittleren Fehler von 0,7 Skt. für die Eichung des ersten Kondensators. Eine Betätigung der Schalter konnte jedoch bei den weiter unten beschriebenen empfindlichen Messungen vermieden werden. Der Abgleichpunkt der Brücke hat sich während der Eichung nicht verändert.

b) Meßverfahren

Die Messung von $\Delta\varepsilon$ erfolgt als Differenzmessung. Es gilt:

$$\Delta\varepsilon = \frac{C_{12} - C_1}{C_1 - C_0}\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)\,. \qquad [1]$$

Gemessen werden muß also der Quotient der Kapazitätsdifferenz der Meßzellenfüllung von Lösung-Lösungsmittel zu Lösungsmittel-Luft, multipliziert mit der Differenz von Lösungsmittel-DK und der DK der Luft. Diese Messungen wurden sämtlich bei 20 °C ausgeführt.

Die Einstellung des Präzisionskondensators ist mit einem Fehler ± 1 Skt. behaftet, das ergibt bei Benzol z. B. eine Unsicherheit von $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ in $\Delta\varepsilon$. Die systematischen Fehler der Apparatur sind $< 1 \cdot 10^{-5}$ in $\Delta\varepsilon$ (4). Die vierte Dezimale von $\Delta\varepsilon$ dürfte somit in den Ergebnissen noch als *völlig sicher* gelten. Bei Betätigung der Schalter wird die Unsicherheit größer, doch tritt dies auch nur bei großen DK-Unterschieden zwischen Lösung und Lösungsmittel in Erscheinung, d. h. bei höheren Konzentrationen, bei denen eine geringere Genauigkeit erforderlich ist. Wegen der guten Konstanz des Brückenabgleiches ist es nicht erforderlich, die Kapazitätsdifferenz $C_1 - C_0$ bei jedem Meßpunkt zu kontrollieren. $C_1 - C_0$ ist mehr als 100mal so groß wie $C_{12} - C_1$ und geht mit demselben absoluten Fehler wie dieses ein. Eine einmalige Messung von $C_1 - C_0$ für jede Lösungsmittellieferung ist völlig ausreichend. Der Meßzyklus ist also nur noch LM–Lsg–LM–Lsg ... Das bedeutet eine wesentliche Beschleunigung der Messung, so daß alle 30–40 Minuten ein Meßpunkt erhalten werden kann. Nach jeder Füllung der Meßzelle mit einer Lösung wurde diese mehrmals gründlich gespült und anschließend mit von Staub befreiter und vorgetrockneter Luft von Lösungsmittelresten getrocknet.

Die Temperierung der Füllung wurde stets dadurch kontrolliert, daß nach fünf Minuten keine Änderung des Abgleichpunktes mehr festzustellen war.

c) Auswertungsformeln

Sollen die Meßergebnisse mit der Literatur verglichen werden, so muß neben dem hier in erster Linie interessierenden Gang von $\Delta\varepsilon$ mit der Konzentration die Molekularpolarisation P_2 der gelösten Substanz für die Konzentration Null, d. h. $\lim_{f_2 \to 0} P_2(f_2)$ berechnet werden.

Diese Berechnung erfolgte nach einem einfachen Verfahren (12), das eine Weiterentwicklung einer von *Hedestrand* (7) angegebenen Methode darstellt[10]).

Unter der Annahme der Gültigkeit der *Clausius-Mosotti*schen Hypothese über das innere Feld ergibt sich für die Molekularpolarisation des Lösungsmittels:

$$P_1 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1}{\varrho}\,, \qquad [2]$$

worin M_1 das Molekulargewicht und ε und ϱ die DK und Dichte des Lösungsmittels bedeuten. Wendet man die Mischungsregel nach der *Debye*schen Theorie

$$P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2 \qquad [3]$$

an, worin P_{12}, P_1 und P_2 die Molekularpolarisationen der Lösung, des Lösungsmittels und der gelösten Substanz, f_1 und f_2 die dazugehörigen Molenbrüche sind,

[9]) Die Zuschaltkapazität für die erste Eichung war so gewählt, daß die radiale Stellung der Trommel stets etwa die gleiche war.

[10]) Neuerdings ist im Anschluß an theoretische Betrachtungen von *Guggenheim* (6) eine erhebliche Diskussion über die Auswertung von DK-Messungen entstanden (11). Die dabei aufgeworfenen Fragen wurden aber schon im Anschluß an *Hedestrand* (7) abgehandelt, so daß diese ganze moderne Diskussion eigentlich nur längst Bekanntes wiederholt.

so läßt sich die Molekularpolarisation der Lösung berechnen zu

$$P_{12} = \frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon - 1}{\varepsilon + \Delta\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\varrho + \Delta\varrho}, \qquad [4]$$

wenn $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ und $\varrho + \Delta\varrho$ die DK und Dichte der Lösung bedeuten. M_1 und M_2 sind die Molekulargewichte von Lösungsmittel bzw. gelöster Substanz. Aus diesen Beziehungen läßt sich P_2 berechnen. Setzt man darüber hinaus $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$ als lineare Funktionen von f_2 an, was bei Konzentrationen kleiner als 1 Mol% praktisch stets möglich ist, also $\Delta\varepsilon = af_2$ und $\Delta\varrho = bf_2$ und führt gleichzeitig noch den Grenzübergang

$$\lim_{f_2 \to 0} P_2 = P_2^0$$

zu unendlicher Verdünnung durch, so ergibt sich:

$$P_2^0 = P_1\left(\frac{M_2}{M_1} + \frac{3a}{\varepsilon^2 + \varepsilon - 2} - \frac{b}{\varrho}\right). \qquad [5]$$

$a = \Delta\varepsilon/f_2$ und $b = \Delta\varrho/f_2$ sind dabei nach der Definition die Steigungen der Tangenten im Punkte $f_2 = 0$ der Funktionen $\Delta\varepsilon = F(f_2)$ und $\Delta\varrho = F(f_2)$[11]).

Bei einer Bestimmung von P_2^0 müssen für das Lösungsmittel außer P_1 noch die Absolutwerte der DK ε und der Dichte ϱ bekannt sein, aber weniger genau, während nur die Änderungen der DK und der Dichte als Funktionen der Konzentration empfindlich gemessen werden müssen, um so exakter, je kleiner f_2 wird[12]).

d) Fehlerabschätzung

Setzt man voraus, daß die in der Literatur gebrauchten Werte für P_1, ε und ϱ des Lösungsmittels sowie für die Molekulargewichte M_1 und M_2 hinreichend genau sind, dann können sich die eigenen Meßfehler nur noch bei der Bestimmung von $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$ und natürlich bei der Einwaage auswirken. Da die Messungen sämtlich im linearen Bereich erfolgten, die Tangente also mit der Meßkurve zusammenfällt, können wir Formel [5] für P_2 anwenden.

Der Molenbruch f_2 berechnet sich aus den Einwaagen m_1 des Lösungsmittels und m_2 der polaren Substanz aus der Beziehung:

$$f_2 = \frac{1}{\frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{m_1}{m_2} + 1}. \qquad [6]$$

Da für genügend kleine relative Fehler der relative Fehler eines Quotienten höchstens gleich der Summe der relativen Fehler von Zähler und Nenner ist und dieser für $\delta m_1 = {}^1/_{100}{}^0/_{00}$, aber für $\delta m_2 = 1{}^0/_{00}$ ist, so ist letzterer für den relativen Fehler von f_2 bestimmend. Wird für $\Delta\varepsilon$ $1{}^0/_{00}$ für $\Delta\varrho$ aber 1% angenommen, so folgt

$$\delta\frac{\Delta\varepsilon}{f_2} = \delta a = 2{}^0/_{00}$$

und

$$\delta\frac{\Delta\varrho}{f_2} = \delta b = 1\%.$$

Diese Werte wurden für eine mittlere Konzentration von 0,5 Mol% an dem System PVAz-Benzol in üblicher Weise berechnet. Das in die Berechnung von P_2^0 eingehende b wird natürlich für größere Konzentrationen exakter. Dennoch dürfte auch bei diesen geringen Konzentrationen P_2^0 stets auf einige Prozent genau zu bestimmen sein. Wesentlich exaktere Angaben lassen sich jedoch über a machen, oder anders formuliert, a ist selbst bei 10mal geringeren Konzentrationen noch auf einige Prozent exakt bestimmt. Und hierin liegt ja die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit. Es ist also durchaus berechtigt, die Absolutwerte der Dichte aus der Literatur zu übernehmen.

5. Kontrollmessung

Vor Inbetriebnahme der Apparatur wurde die Kontrollmessung an einer gut bekannten niedermolekularen Substanz wiederholt. Es wurde Chlorbenzol (*Riedel-de-Haën*, rein) in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gewählt. Eine besondere Präparierung der Materialien fand hier nicht statt. Die Lösungen wurden durch Verdünnen hergestellt. Abb. 9 gibt die bei 20°C gewonnene Meßkurve wieder, aus der sich der Wert $a = \Delta\varepsilon/f_2 = 3{,}26\ \text{Mol}^{-1}$ berechnet. Man sieht, daß die Meßpunkte *sehr gut* auf einer Geraden liegen (vgl. Abb. 3). P_2^0 wurde zu 81,8 cm³ berechnet, wobei alle Zahlenwerte außer a aus der Literatur übernommen wurden. Das Ergebnis stimmt mit den Literaturwerten entsprechend der Erwartung überein (81,0 z. B.).

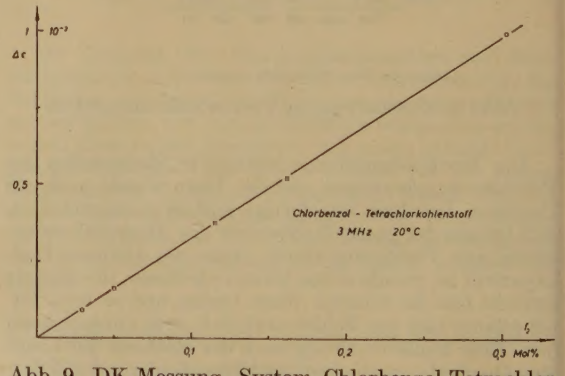


Abb. 9. DK-Messung, System Chlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoff

Die Reproduzierbarkeit wurde wiederholt kontrolliert. Ein zweimal im Abstand von 14 Tagen gemessenes Lösungssystem ergab die Werte $a = 3{,}535\ \text{Mol}^{-1}$ und $a = 3{,}533\ \text{Mol}^{-1}$. Die Meßpunkte fallen praktisch zusammen. Ein anderes nach sechs Wochen zum zweitenmal gemessenes System lieferte die Werte $a = 3{,}81\ \text{Mol}^{-1}$ und $a = 3{,}79\ \text{Mol}^{-1}$.

Nachdem damit die möglichst weitgehende Sicherheit für Reproduzierbarkeit und ausreichend exakte Meßwerte geschaffen wurde, seien nun die Meßergebnisse an hochpolymeren Lösungen dargestellt.

C. Meßergebnisse

1. Die Nullpunktsanomalie

Die von *E. Jung* festgestellten Anomalien waren am System PVAz-Benzol gemessen

[11]) Im *Hedestrand*schen Verfahren ist der lineare Ansatz für $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$ nicht eingeführt. *Hedestrand* arbeitet bei seinen Messungen bei Konzentrationen von 1–10 Mol% und extrapoliert graphisch durch das Anlegen der Tangenten im Punkte $f_2 = 0$.

[12]) Will man nach der *Debye*schen Theorie das Dipolmoment berechnen, so muß außerdem der Gang des Brechungsexponenten r bekannt sein.

worden. Da Benzol stark hygroskopisch ist, wurde zunächst geprüft, ob das bei der Extrapolation auf $f_2 = 0$ gefundene $\Delta\varepsilon$ auch bei anderen Lösungsmitteln, so z. B. bei dem weniger hygroskopischen Tetrachlorkohlenstoff, auftritt. In Abb. 10a ist eine erste Meßreihe wiedergegeben, die nach derselben Methode wie bei *E. Jung* (vgl. Abb. 1) gewonnen wurde, d. h. bei der die einzelnen Lösungen durch Verdünnen aus der konzentriertesten

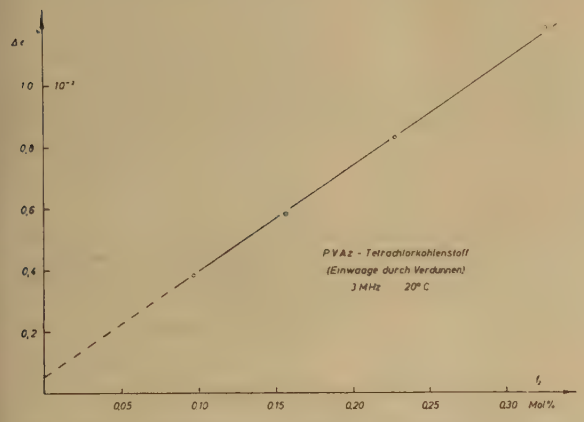


Abb. 10a. DK-Messung, System PVAz-Tetrachlorkohlenstoff. Einwaage durch Verdünnen

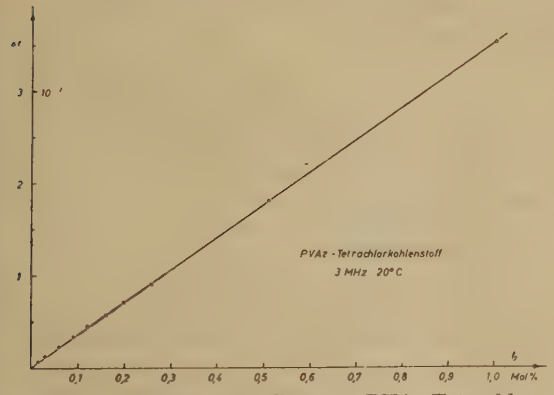


Abb. 10b. DK-Messung, System PVAz-Tetrachlorkohlenstoff. Einzeln eingewogen

hergestellt wurden. Wenn man einen bei etwa 0,1 Mol% liegenden Meßpunkt (da hier schon die später zu besprechenden Abweichungen vom linearen Verlauf bei kleinen Konzentrationen auftreten können) unberücksichtigt läßt, bleibt hier bei der Extrapolation ein allerdings nur noch sehr kleiner positiver Wert von $\Delta\varepsilon$ bestehen.

Die Konzentrationen der Lösungen könnten aber bei flüchtigen Lösungsmitteln leicht durch Verdunstung gefälscht werden. Um nun derartige Verdunstungsverluste sicher auszuschalten, wurden die Messungen nochmals an einzeln eingewogenen Lösungen wiederholt (Abb. 10b). Die Extrapolation der Lösungen mit $f_2 > 0{,}2$ Mol% lieferte exakt den Nullpunkt.

Der *Nullpunktseffekt* war also bei den Messungen von *E. Jung* einfach durch Verdunstungsverluste *vorgetäuscht.*

Die Richtung der Abweichung (positive $\Delta\varepsilon$) ist mit dieser Annahme auch erklärbar. Die einzelnen Lösungen werden im Diagramm bei zu kleinen Konzentratio-

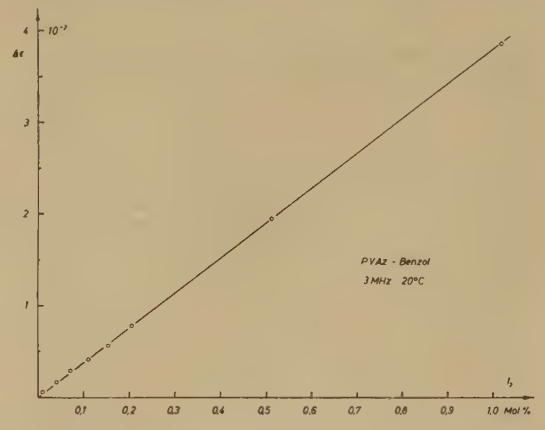


Abb. 11. DK-Messung, System PVAz-Benzol. Einzeln eingewogen

nen eingetragen, das richtig gemessene $\Delta\varepsilon$ ist dann aber für diese scheinbare Konzentration zu groß. Derartige Verhältnisse lassen sich, wenn keine Vergleichsmessungen zur Verfügung stehen, nur aus der Extrapolation erkennen.

Tatsächlich ergab eine erneute Messung mit Benzol als Lösungsmittel, wobei nun ebenfalls die Lösungen einzeln eingewogen wurden, ganz einwandfrei $\Delta\varepsilon = 0$ für $f_2 = 0$ (Abb. 11), extrapoliert aus $0{,}15 < f_2 < 1$ Mol%. Und dasselbe gilt (mit einer Ausnahme, bei der ganz andere Bedingungen vorlagen) für sämtliche später durchgeführten Messungen.

Die *Nullpunktsanomalie* ist also sicher *nicht* als *reell* anzusehen.

2. *Die DK-Anomalie*

a) *Der Einfluß von Verdunstungsverlusten der Lösungen*

Es erhebt sich nun die Frage, ob auch die Abweichungen vom linearen Verlauf der DK bei kleinsten Konzentrationen, die DK-Anomalien, nur vorgetäuscht sind.

Es lag nahe, hier ebenfalls an eine Auswirkung von Verdunstungsverlusten zu denken. Während jedoch die Nullpunktsanomalie der Extrapolation bei geeigneter und sorgfältiger Behandlung der Lösungen verschwindet, zeigen gerade die letzten beiden Messungen (Abb. 10 und 11) bei kleinsten Konzentrationen für 0,1 Mol% die DK-

Anomalie noch deutlich. Man erkennt diese erst, wenn man, wie in den Abb. 12 und 13 getan, die Bereiche der kleinsten Konzentrationen in vergrößertem Maßstab aufzeichnet. In beiden Fällen erscheint bei Konzentrationen $f_2 < 0{,}1$ Mol% $\Delta\varepsilon$ etwa um den Betrag $2 \cdot 10^{-4}$ zu groß. *Diese Abweichung liegt mit Sicherheit außerhalb der Fehlergrenzen der Apparatur. Auch ist dieses Ergebnis reproduzierbar.* Das System PVAz-CCl_4 wurde noch ein zweites Mal in einem Abstand von mehr als einem halben Jahr vermessen und dabei das gleiche Resultat erzielt, so daß ein zufälliges Ergebnis dieser Art zumindest sehr unwahrscheinlich ist.

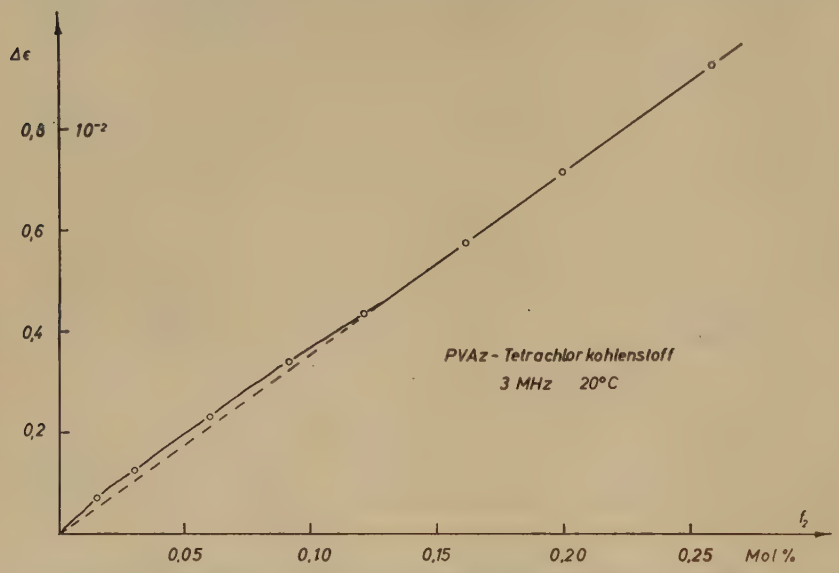


Abb. 12. DK-Messung, System PVAz-Tetrachlorkohlenstoff, Ausschnitt aus Abb. 10b. Größe der Meßpunkte entspricht der Meßunsicherheit

Die angewendete Meßtechnik läßt Verdunstung von Lösungsmittel und damit Konzentrationsänderungen nur noch beim Einfüllen in die Meßzelle denkbar erscheinen. Und noch hierbei ist die Handhabung von vornherein so gewählt, daß nur kurzfristig und im geringsten Ausmaß freie Oberfläche der Lösung auftritt.

Nehmen wir aber an, ein gewisser Prozentsatz, z. B. 1%, Verdampfungsverlust an Lösungsmittel träte bei allen Lösungen auf, so würde damit für kleine Konzentrationen, wie man leicht aus der Gleichung für f_2 von Seite 104 abschätzt, die Neigung um 1% steiler. Will man heranziehen, daß das Gelöste eine Dampfdruckerniedrigung verursacht, so daß bei kleinsten Konzentrationen etwas mehr Verlust als bei größeren auftritt, so geht der Effekt allerdings in die richtige Richtung. Doch müßte dann der Verlust am Lösungsmittel bei den verdünnten Lösungen größenordnungsmäßig 20% betragen, bei nur 5mal höheren Konzentrationen aber nicht einmal 4%, sondern schon praktisch 0%, und außerdem sollte die Extrapolation für Lösungen konzentrierter als $f_2 = 0{,}15$ Mol% nicht mehr exakt auf den Koordinatenanfang zeigen. Letzteres wäre mindestens eine recht unwahrscheinlicher Zufall.

b) Messung weiterer Systeme

Ehe die Diskussion über die Ursachen der DK-Anomalie fortgeführt wird, soll noch das übrige Meßmaterial vorgelegt werden. Als nächstes System wurde Polyacrylsäureäthylester in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gewählt. Der Polyacrylsäureäthylester unterscheidet sich von PVAz nur durch Vertauschung der Stellung von Keto- und Äthersauerstoff in bezug auf die Kette (Abb. 14). Der gleichzeitige Ersatz der Methyl- gegen die Äthylgruppe dürfte nicht wesentlich sein.

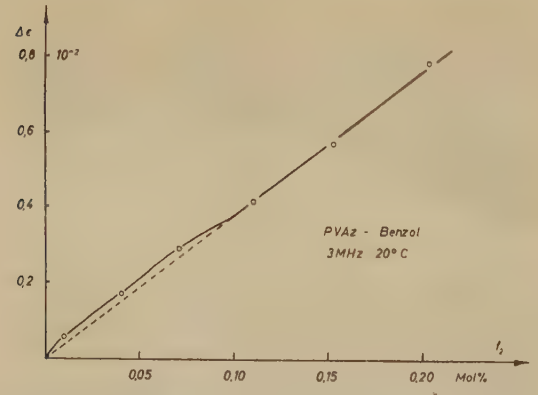


Abb. 13. DK-Messung, System PVAz-Benzol, Ausschnitt aus Abb. 11. Durchmesser der Meßpunkte entspricht der Meßunsicherheit

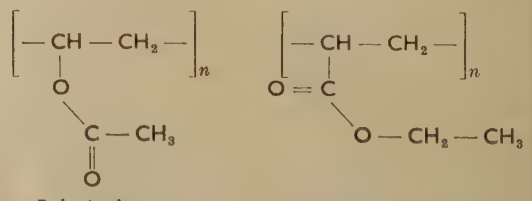


Abb. 14. Strukturformeln: Azetat, Ester

Es ergibt sich (Abb. 15) – insbesondere aus der vergrößerten Darstellung des unteren Konzentrationsbereiches (Abb. 16) – in diesem System *kein* Anhaltspunkt für das Auftreten der Anomalie.

Auch die Vinyläther sind in unpolaren Lösungsmitteln löslich. Es wurde deshalb noch der Polyvinylisobutyläther in Benzol und Dekalin gemessen[13]) (Abb. 17–20). Es tritt auch dieses Mal völlig normales Verhalten auf.

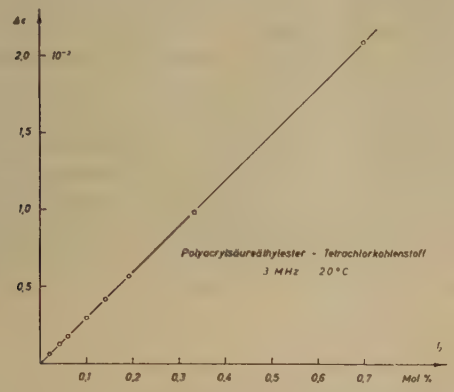


Abb. 15. System Polyacrylsäureäthylester-Tetrachlorkohlenstoff

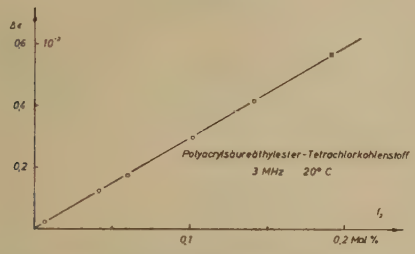


Abb. 16. System Polyacrylsäureäthylester-Tetrachlorkohlenstoff

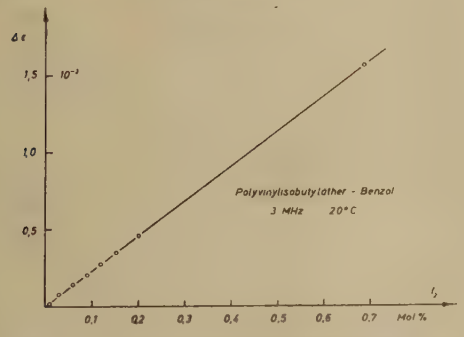


Abb. 17. Polyvinylisobutyläther in Benzol

Boyer fand, wie bereits erwähnt (S. 97), eine Anomalie beim System Polychlorstyrol-Benzol. Seine Meßwerte führen sogar zu einem S-förmigen Kurvenverlauf mit einem Maximum, d. h. mit einer stückweise negativen Steigung a. Ein normales Verhalten der Dichten vorausgesetzt – ergäbe dies eine negative Molekularpolarisation. Das ist physikalisch nicht zu verstehen. Abb. 21 gibt eine von uns durchgeführte Messung am System Polystyrol-Tetrachlorkohlenstoff wieder. Unterhalb von $f_2 = 0{,}1$ Mol% könnte man eine Anomalie aus der Lage der Meßpunkte entnehmen. Insgesamt aber streuen hier die Meßpunkte stärker als bei den bisher mitgeteilten Fällen. Wir möchten zu diesem System keine Meinung äußern.

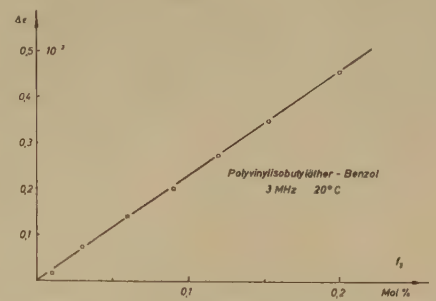


Abb. 18. System Polyvinyläther-Benzol, Vergrößerung aus Abb. 17

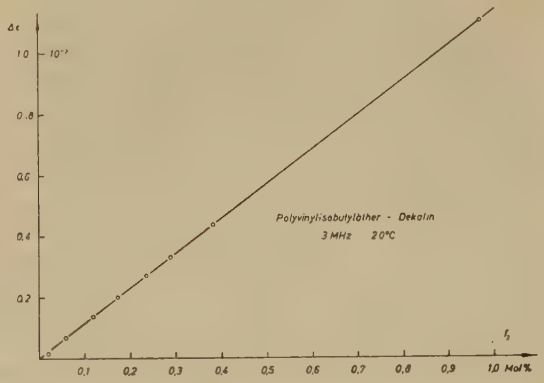


Abb. 19. System Polyvinylisobutyläther-Dekalin

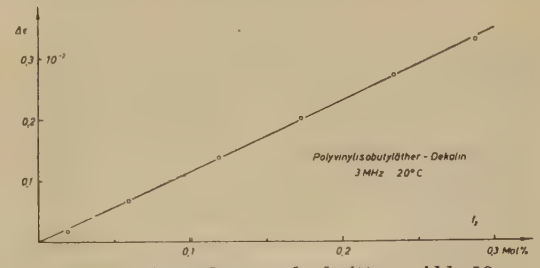


Abb. 20. Vergrößerungsabschnitt aus Abb. 19

c) Molekularpolarisation und Dipolmomente

Die dielektrisch vermessenen Systeme wurden auch in bezug auf Änderung der Dichte mit der Konzentration untersucht (b-Werte in [5]). Allerdings beschränkten sich die Messungen auf die Lösungen mit höheren

[13]) CCl_4 als Lösungsmittel liefert keine chemisch beständigen Lösungen. Es spaltet sich HCl ab.

Konzentrationen, da die Empfindlichkeit der Dichtemessung für die Änderungen bei kleinsten Konzentrationen nicht ausreichte.

Mit den aus der DK-Konzentrationskurve entnommenen Werten a, den eben genannten Werten b, den Größen ε, ϱ, P, M_1, M_2 aus Tabellen ergeben sich die in Tab. 1 zusammengestellten Molekularpolarisationen, extrapoliert auf die Konzentration Null des Gelösten. Es sind die Molekularpolarisationen pro Grundbaustein in üblicher Weise.

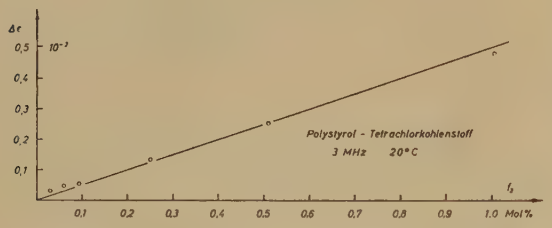


Abb. 21. System Polystyrol-Tetrachlorkohlenstoff

Interessant ist, daß der Wert des Polyvinylisobutyläthers in Dekalin deutlich niedriger liegt als in Benzol. Man findet genau das Analoge beim niedermolekularen Diäthyläther (13). Hochpolymeres und niedermolekulares Verhalten bei einander entsprechender Struktur erweist sich also als parallel.

Die letzte Spalte gibt die Dipolmomente pro jeweiliges Grundmolekül wieder. Die Molrefraktionen wurden aus Atomrefraktionen additiv errechnet und mit den Brechungsexponentmessungen kontrolliert und für das Ultrarotglied rund 10% der Molrefraktion angesetzt. Die Dipolmomente sind also nicht als sehr genau zu betrachten ($\pm$ 5%).

Tabelle 1

Die Molekularpolarisationen und die Dipolmomente

Substanz	P_2^0 [cm³]	$\mu \cdot 10^{18}$
Polyvinylazetat-C_6H_6	76,4	$1{,}6_0$
Polyvinylazetat-CCl_4	77,6	$1{,}5_2$
Polyacrylsäureäthylester-CCl_4	73,4	$1{,}4_8$
Polyvinylisobutyläther-Dekalin	59,8	$1{,}1_4$
Polyvinylisobutyläther-C_6H_6	64,4	$1{,}2_3$
Polystyrol-CCl_4	34,4	0,0

d) Die Adsorptionshypothese

Auf der Suche nach der Ursache dieser Anomalie liegt es nahe, nunmehr – ähnlich wie für die Viskositätsanomalie – eine Adsorption von hochpolymerer Substanz an den Wänden der Meßzelle oder den Glaswänden der Aufbewahrungsgefäße für den „DK-Effekt" zu diskutieren. Hier soll der erste Fall, der einer Adsorption in der Meßzelle, besprochen werden. (Eine Adsorption an den Wänden der Aufbewahrungsgefäße würde zu einer Verdünnung der Lösungen und damit zu einer Abnahme von $\Delta\varepsilon$ führen.)

Elektrisch wirkt sich eine Adsorption an den Meßzellenwänden – vereinfacht scharfe Übergänge angenommen – wie die Hintereinanderschaltung von drei Kondensatoren aus: zwei mit kleinem Plattenabstand $\delta/2$ und einer etwas höheren DK ε_2, die die adsorbierten Schichten darstellen, und einer mit dem Plattenabstand $d - \delta$ und einer etwas verkleinerten DK ε'_{12}, wenn d der Abstand der Elektroden in der ungefüllten Zelle und δ die Dicke der beiden adsorbierten Schichten bedeuten. Die Kapazität der Meßzelle ist – der Einfachheit halber sei hier ein Plattenkondensator betrachtet –, wenn keine Adsorption vorliegt, gegeben durch:

$$C = \frac{F}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{d} \qquad [7]$$

und bei Adsorption durch:

$$C' = \frac{F}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon_2 \cdot \varepsilon'_{12}}{\varepsilon_2 (d - \delta) + \varepsilon'_{12}\, d} \,. \qquad [8]$$

F = Kondensatorfläche = 75 cm² d = 1 mm

Als ε_2 wurde der DK-Wert des reinen PVAz, als ε'_{12} der der Lösung, deren Konzentration um das Adsorbierte verringert ist, angenommen.

Tabelle 2

System	f_2	C	C'
PVAz-CCl_4	0,08 Mol%	44,545 pF	44,543 pF
Äther-Dekalin	0,1 Mol%	42,935 pF	42,934 pF

In Tab. 2 sind mit Gl. [7] u. [8] berechnete Zahlenwerte von C und C' für die Systeme PVAz in CCl_4 und Polyvinylisobutyläther in Dekalin für einen Belegungsfaktor $\nu = 50$, d. h. 50 Moleküldicken der Grundmoleküle übereinander, angegeben. Wie man daraus sieht, nimmt die Kapazität der gefüllten Meßzelle beim Eintreten von Adsorption *ab*.

Eine experimentelle Prüfung dieser Hypothese ist auf folgende Weise möglich: Wenn an der Zellenwand eine adsorbierte Schicht haftet und ohne Spülen nachgefüllt wird, so müßte eine Zunahme von $\Delta\varepsilon$ zu beobachten sein; denn die DK der nachgefüllten Lösung müßte dann größer sein als die der ersten Füllung, aus der ein Teil der Substanz weggadsorbiert wurde. Dieser Effekt läßt sich tatsächlich nachweisen.

Das Meßverfahren dazu war folgendes:

Der Kondensator wurde mit einer Lösung von 0,08 Mol% PVAz in Tetrachlorkohlenstoff gefüllt und das $\Delta\varepsilon$ gegen das reine Lösungsmittel bestimmt. Anstatt, wie sonst üblich, den Kondensator von unten aus-

zusaugen und zu spülen, wurde auf das als Überlauf dienende Trichterchen mit einem Korken ein Glasgefäß gesetzt, das mit etwa 10 cm³ derselben Lösung gefüllt wurde. Mit geringem Überdruck gelang es so, diese Lösung in den Kondensator zu drücken. Am „Einfülltrichter" wurde die überlaufende Lösung abgesaugt. Dieses Verfahren wurde noch 5mal wiederholt, anschließend wurde gründlich gespült und noch einmal Lösung und Lösungsmittel gemessen. Dieser Versuch nahm vier Stunden Zeit in Anspruch.

In Abb. 22 wurde $\Delta\varepsilon$ für die einzelnen Messungen aufgetragen. Es scheint eine gewisse Anreicherung polarer Substanz an den Kondensatorbelägen stattgefunden zu haben. Nach dreimaligem Wechsel der Füllung nimmt $\Delta\varepsilon$ nicht weiter zu, und es verbleibt gegenüber der ersten Füllung eine Differenz von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ in $\Delta\varepsilon$ bestehen.

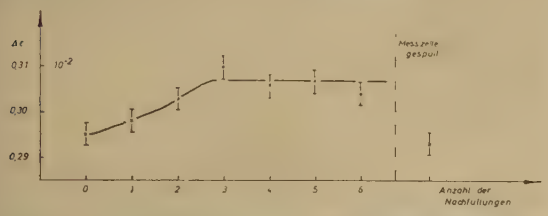


Abb. 22. Änderung von $\Delta\varepsilon$ beim Nachfüllen ohne Spülen (Fehlergrenzen sind mit Strichen gekennzeichnet)

Aus dieser DK-Änderung von Abb. 22 kann man versuchen, eine Dicke der adsorbierten Schicht bzw. die Anzahl der übereinanderliegenden Grundbausteine, den Belegungsfaktor ϱ, abzuschätzen. Es ergibt sich für die Dicke der Schicht $3 \cdot 10^{-6}$ cm und als Belegungsfaktor bei einem Durchmesser des Grundbausteines von 6 Å etwa $\nu = 50$. Dabei wurde allerdings angenommen, daß die adsorbierte Schicht kein Lösungsmittel mehr enthält. Diese Zahl stimmt größenordnungsmäßig mit Messungen von *Jenckel* und *Rumbach* (9) und *Sonntag* (18)[14]) überein. Allerdings muß man beachten, daß der Belegungsfaktor $\nu = 50$ erst bei mehrmaligem Nachfüllen erreicht wurde.

Jenckel und *Rumbach* haben nämlich bei Adsorptionsmessungen von Hochpolymeren an Aluminium, Glas, Quarz und Kohle ebenfalls festgestellt, daß sich nach etwa 1–2 Stunden bei kräftigem Schütteln das Gleichgewicht eingestellt hat. Unser Meßpunkt 3 in Abb. 22 wurde ebenfalls 100 min ≈ 1,5 Std. nach Einfüllen der ersten Lösung erhalten, so daß dem hier auftretenden allmählichen Anstieg derselbe Zeiteffekt zugrunde liegen dürfte, wobei die Strömung beim Nachfüllen sicher zu einer Beschleunigung geführt hat, sonst hätte sich die Zunahme von $\Delta\varepsilon$ ja schon beim Stehen einer Lösung bemerkbar machen müssen. Die von *Sonntag* außerdem beobachteten Umlagerungen und Vernetzungen der Ketten des Hochpolymeren bei längerem Schütteln und Rühren dürften bei uns wegen der kurzen Zeiten und nur schwachen Strömungsbeanspruchung keine Rolle spielen.

Es erhalten sowohl *Jenckel* und *Rumbach* als auch *Sonntag* bei Adsorption von Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) aus Toluol an Al-Gries bzw. Quarzsand schon bei Konzentrationen von etwa 0,003 Mol% eine Sättigung, d. h. die adsorbierte Menge ist bei steigender Konzentration unabhängig von der Konzentration der Lösung. Umgekehrt beginnt nach *Jenckel* und *Rumbach* die Adsorption von Polystyrol an Al-Gries erst bei Lösungen, die konzentrierter sind als 0,015 Mol%. *Sonntag* konnte bei demselben System an Quarzsand keine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Adsorption feststellen. *Jenckel* und *Rumbach* erhalten für die Adsorption von PMMA aus Toluol an Al-Gries einen Belegungsfaktor $\nu = 68$ bei 25°C. Adsorptionsmessungen von PVA an Eisen- und Zinnpulver und aktivierten Aluminiumnetzen wurden neuerdings von *Koral, Ullmann* und *Eirich* (22) ausgeführt. Auch diese Autoren fanden bei Konzentrationen über 0,1 Mol% bereits Sättigung der Adsorber. Den Belegungsfaktor errechnen sie zu $\nu = 20$ bis 40.

Natürlich lassen sich diese Werte nicht direkt übertragen, aber es könnte – insbesondere durch die schon bei niedrigen Konzentrationen einsetzende Sättigung – plausibel werden, daß sich bei unseren Messungen nur bei sehr geringen Konzentrationen Abweichungen ergeben. Nimmt man an, daß in unserem Falle unterhalb etwa 0,1 Mol% eine abnehmende Menge polarer Substanz adsorbiert wird, so müßte sich dies bei einer Messung über einen größeren Bereich als eine anomale Zunahme von $\Delta\varepsilon$ unter 0,1 Mol% bemerkbar machen. Bei der Berechnung eines solchen Systems erhält man bei 0,05 Mol% $3 \cdot 10^{-4}$ in $\Delta\varepsilon$ als Differenz zwischen derDK einer Meßzellenfüllung bei Adsorption mit dem Belegungsfaktor $\nu = 50$ und einer solchen ohne jede Adsorption. Das stimmt recht gut mit der Größe der gefundenen Anomalie überein. Allerdings sind diese Abschätzungen etwas zu roh, um eine gesicherte quantitative Erklärung der DK-Anomalie durch Adsorption zu liefern.

Da an einer Adsorption die polare Gruppe sicher maßgeblich beteiligt ist, wäre es denkbar, daß sich die Ätherdipole beim Polyacrylsäureäthylester besser gegenseitig absättigen können als beim PVAz, bei dem der Äthersauerstoff direkt an die Kette gebunden ist und damit an Beweglichkeit eingebüßt hat (vgl. Abb. 14). Wäre dies der Fall, dann sollte der Acrylester tatsächlich eine wesentlich geringere Adsorption zeigen. Auch das würde mit den Messungen (Abb. 15 u. 16) übereinstimmen.

Nimmt man dagegen an, daß der Belegungsfaktor $\nu = 50$ auch für die anderen Systeme gilt, und berechnet dann in derselben Weise wie oben die Differenz in $\Delta\varepsilon$, die bei einer Meßzellenfüllung mit Adsorption und Konzentrationsänderung der Lösung und einer solchen ohne Adsorption entsteht, so liegen diese Werte sämtlich unter

[14]) Wenn auch in der Arbeit von *Sonntag* die Ergebnisse von *Jenckel* und *Rumbach* stark modifiziert und in Einzelheiten zum Teil sogar in Frage gestellt werden, so scheinen doch die hier verwendeten Daten und Beobachtungen mit einer für diesen Vergleich ausreichenden Genauigkeit weiterhin richtig zu sein.

demjenigen, der oben für PVAz in Tetrachlorkohlenstoff berechnet wurde (vgl. Tab. 2)

In diese Rechnung geht in erster Linie die Steigung a ein; denn die anderen Daten, wie Dichten und Molekulargewichte, unterscheiden sich bei allen Substanzen nur wenig, aber die Steigungen von Polyvinylisobutyläther in Dekalin zu PVAz in Tetrachlorkohlenstoff verhalten sich wie 1:3 (vgl. Tab. 3). Bei Polyvinyläther-Benzol und PVAz-Tetrachlorkohlenstoff ist das Verhältnis 1:1,5. Ist die Adsorption die Ursache der DK-Anomalie, und ist diese Adsorption für alle gemessenen hochpolymeren Substanzen etwa gleich groß, dann müßten die Abweichungen von der Linearität bei Äther-Dekalin immer noch $^1/_3$ von denen bei PVAz-Tetrachlorkohlenstoff betragen. Eine solche Anomalie hätte sich mindestens qualitativ noch nachweisen lassen müssen. Beim Polyisobutyläther in Benzol und bei Polyacrylsäureäthylester liegen die Verhältnisse noch günstiger. Es kann also – immer gleiche Adsorption vorausgesetzt – nicht nur eine Frage der Meßgenauigkeit gewesen sein, wenn wir die Anomalie bei gewissen Systemen nicht haben nachweisen können, sie bei anderen aber gefunden haben.

Tabelle 3

Die Steigungen $a = \Delta\varepsilon/f_2$

System	a [Molenbruch^{-1}]
PVAz-Benzol	3,80
PVAz-CCl_4	3,53
Polyvinylisobutyläther-Benzol	2,29
Polyvinylisobutyläther-Dekalin	1,17
Polyacrylsäureäthylester-CCl_4	2,97

Eine zweite Möglichkeit, die Adsorptionshypothese nachzuprüfen, bestünde in einer Änderung der Kondensatorgeometrie. Ein zweiter Flüssigkeitskondensator mit einem auf die Hälfte verringerten Elektrodenabstand wurde zwar gebaut, doch dieser Weg wurde abgebrochen, da eine Variation des Plattenabstandes von 1:10 nötig wäre, um zu quantitativen Aussagen zu kommen. Im Gegensatz zur Viskosimetrie, bei der der Kapillarenradius mit der 4. Potenz eingeht, liegt hier eine lineare Beziehung vor.

e) Der Einfluß von Spuren von Wasser

Wir ließen einige Lösungen, die die DK-Anomalie zeigen, längere Zeit lagern, um festzustellen, ob eine Reproduzierbarkeit der Abweichungen über lange Zeit besteht.

Bei einer nach 14-tägiger Lagerzeit erneut gemessenen Lösungsserie von PVAz in CCl_4 zeigten sämtliche Meßpunkte mit großer Genauigkeit dieselbe Lage. Die Anomalie blieb bestehen. Die größte gemessene Abweichung betrug $5 \cdot 10^{-5}$ in $\Delta\varepsilon$, lag also innerhalb der Fehlergrenze.

Dieses Ergebnis deckt sich mit Messungen an einer einzelnen Lösung PVAz in CCl_4, die 5 Stunden, 1, 2, 3 und 7 Tage nach der Einwaage gemessen wurde. Der Meßwert nach 7 Tagen war immer noch exakt identisch mit der Messung 5 Stunden nach der Einwaage, so daß der Versuch daraufhin abgebrochen wurde.

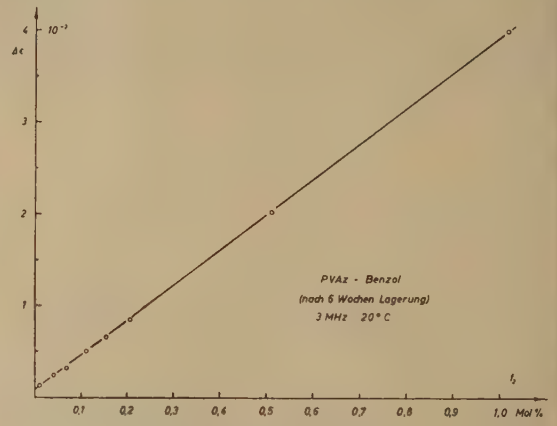


Abb. 23a. System PVAz-Benzol. Messung nach 6 Wochen Lagerung. Alle Werte

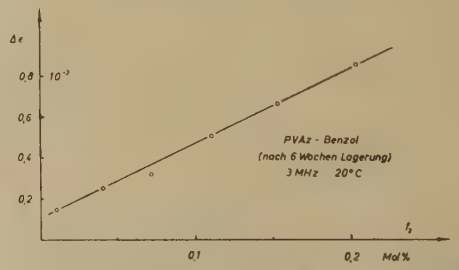


Abb. 23b. System PVAz-Benzol. Messung nach 6 Wochen Lagerung. Kleiner Konzentrationsbereich herausgezeichnet

Ein völlig anderes Ergebnis lieferte dagegen eine weitere Messung an einer Lösungsserie von PVAz in *Benzol* (Abb. 23a). Die Meßpunkte liegen (mit Ausnahme bei 0,07 Mol%) wiederum streng auf einer Geraden, die aber nicht mehr durch den Nullpunkt läuft. Diese Kurve geht aus der ersten Messung (Abb. 11) durch eine Parallelverschiebung hervor, wobei die Steigung bis auf 0,03% erhalten bleibt. Abgesehen von dieser Parallelverschiebung zeigt hier PVAz erstaunlicherweise ein „normales" Verhalten, anders als Abb. 13 es ergibt. Selbst in der vergrößerten Darstellung (Abb. 23b) ist kei-

nerlei Anzeichen einer Anomalie zu erkennen (vgl. Abb. 13).

In der Zeit zwischen den beiden Messungen waren diese Lösungen in der oben beschriebenen Weise über Benzoldampf am Arbeitsplatz aufbewahrt worden. Das reine Benzol dagegen stand in einem anderen nicht geheizten Raum.

Eine Adsorption von hochpolymerer Substanz an den Glaswänden der Aufbewahrungsgefäße als Erklärung scheidet auch an dieser Stelle aus, da dann die zweite Meßkurve unterhalb der ersten hätte liegen müssen. Nur eine Verdunstung von Lösungsmittel würde eine solche Verschiebung in der beobachteten Richtung erzeugen. Eine Verdunstung ist jedoch wegen der Art der Aufbewahrung der Gefäße in C_6H_6-Dampf-Atmosphäre zumindest sehr unwahrscheinlich. Auch zeigte ja die nach 14 Tagen wiedergemessene Lösungsserie von PVAz in CCl_4, bei der Lösungsmittel und Lösungen unter denselben Bedingungen wie oben aufbewahrt worden waren, keinerlei Anzeichen einer Parallelverschiebung. Eine solche hätte sich aber trotz der auf ein Drittel verkürzten Lagerzeit schon nachweisen lassen müssen.

Es ist deshalb hier viel wahrscheinlicher anzunehmen, daß das Benzol der Lösungen während der 6 Monate Lagerung evt. mehr Wasser aufgenommen hat als das in dem trockeneren Raum aufbewahrte reine Benzol, so daß bei der Bestimmung der Differenz $\Delta\varepsilon$ sich der durch das Wasser verursachte Effekt nicht eliminieren konnte und als additive Konstante bestehen blieb. [Man kann bekanntlich die an sich geringe Aufnahmefähigkeit von Benzol für Wasser zur Messung der Dipolmomente von Wasser verwenden (14)]. Aus der Verschiebung der Geraden läßt sich eine Wasseraufnahme von etwa 3 mg je Kölbchen (14) errechnen. Bei CCl_4 als Lösungsmittel kann ein solcher Effekt nicht auftreten, da dieses praktisch nicht hygroskopisch ist. Deshalb bleiben die CCl_4-Lösungen unter gleichen Verhältnissen ohne solche Parallelverschiebungen.

Wenn aber die 6 Wochen gelagerte Lösungsserie PVAz in C_6H_6 Wasser aufgenommen hätte, dann könnte *auch das Verschwinden der Anomalie damit zusammenhängen.* Die Lösungen dieser Meßserie unterscheiden sich von allen anderen bisher verwendeten ja nur durch einen geringen Gehalt von Wasser. *Es scheinen also Spuren von Wasser das anomale Verhalten verhindern zu können.*

Zur Prüfung dieser Hypothese wurde PVAz eingewogen, das vorher nicht über Phosphorpentoxyd getrocknet worden war. PVAz ist etwas hygroskopisch, und das hierzu verwendete lagerte bereits seit einem $^3/_4$Jahr in fein gemahlenem Zustand und hat sich mit Wasserdampf der Luft ins Gleichgewicht gesetzt. Die Meßpunkte für diese Lösungsserie mit CCl_4 als Lösungsmittel sind in Abb. 24 dargestellt. Sie liegen nicht völlig exakt auf einer Geraden, doch ist die Anomalie verschwunden (man vergleiche Abb. 12). Daß die Punkte nicht ganz exakt linear liegen, mag von dem etwas schwankenden Wassergehalt einzelner zusammengebackener Körnchen der Substanz herrühren. Die Steigung a der Geraden ist außerdem um 3,5% größer als bei getrocknetem PVAz, was wieder auf den Wassergehalt und seine Auswirkung hindeutet. Als Wichtigstes jedoch bleibt die Feststellung, daß die *Anomalie auch in CCl_4-Lösung nicht mehr festzustellen* ist.

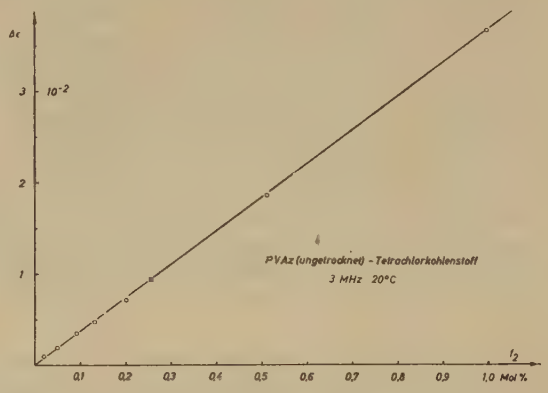


Abb. 24. Messung PVAz (ungetrocknet) in CCl_4

Damit dürfte zumindestens wahrscheinlich gemacht sein, daß Spuren Wasser die Anomalie, d. h. Abweichungen vom linearen Verlauf für $\Delta\varepsilon = F(f_2)$ beim PVAz für Konzentrationen $\leq$ 0,1 Mol%, verhindern können. Die Frage allerdings, in welcher Weise die Wirkung des Wassers zu erklären ist, bleibt offen. Vielleicht kann man eine bevorzugte Adsorption von Wasser an den Kondensatorwänden annehmen, so daß bereits geringe Mengen von Wasser adsorbierte hochpolymere Substanzen verdrängen bzw. die Adsorption des Hochpolymeren ganz verhindern können. Diese Verdrängung adsorbierter Substanzen durch Wasser ist eine an und für sich bekannte Erscheinung. Es sei in diesem Zusammenhang z. B. auf die Untersuchungen von *Kortüm*, *Vogel* und *Braun* (23) verwiesen.

D. Abschließende Diskussion und Schlußbemerkung

Wenn auch die in der vorliegenden Arbeit besprochenen Messungen es wahrscheinlich machen, daß die bei PVAz im Konzentrationsbereich $\leq 0{,}1$ Mol% auftretenden Abweichungen vom linearen Verhalten in $\Delta\varepsilon$ gegenüber der Konzentration durch Adsorption an den Wänden der Meßzelle verursacht werden, so können die hier wiedergegebenen Messungen noch nicht als Lösung des Problems angesehen werden. Für eine endgültige Diskussion wäre eine weitere Vermehrung des Erfahrungsmaterials unumgänglich. Aber auch bei der Diskussion der Viskositätsanomalie, über die bereits zahlreiche Arbeiten erschienen sind, hat sich gezeigt, daß noch kein abschließendes Urteil gefällt werden kann.

Die größte Schwierigkeit bei den DK-Messungen liegt in der Beschränkung der Zahl von meßbaren Systemen, die durch die Forderung: Polare Substanz in unpolarem Lösungsmittel gegeben ist. Die oben beschriebenen Messungen sind aus zahlreichen Lösungsversuchen ausgewählt worden. Dabei wurde auf Dioxan als Lösungsmittel verzichtet, weil seine starke Hygroskopie eine sehr komplizierte Technik der Herstellung und des Einfüllens erforderlich machen würde. Weiter erschwerend kommt hinzu, daß nur sehr wenig gesicherte Kenntnisse über die Adsorption von Hochpolymeren bestehen.

Die dielektrischen Messungen der erforderlichen Präzision sind schwierig und selbst bei größtem Aufwand gelingt es schwer, sämtliche Fehlerquellen sicher zu erkennen und auszuschließen.

Abschließend seien zwei Möglichkeiten diskutiert, die für eine Erklärung der DK-Anomalie herangezogen werden könnten, wenn es sich bei diesem Effekt tatsächlich um eine wahre Eigenschaft der Lösung und nicht um eine durch die Meßtechnik vorgetäuschte Erscheinung handeln sollte.

Es widerspräche allen bisherigen Erfahrungen, wenn die Molekularpolarisation der gelösten polaren Substanz in diesem Konzentrationsbereich Abweichungen vom linearen Verhalten zeigen würde. Da aber in die Molekularpolarisation sowohl die Änderung der DK mit der Konzentration als auch die Änderung der Dichte mit der Konzentration eingeht, wäre es denkbar, daß die Anomalien in der DK durch entsprechende Abweichungen der Dichte über der Konzentration kompensiert werden (vgl. S. 104). Umgekehrt müßten sich beim Auftreten einer Dichteanomalie Abweichungen in der DK ergeben. Allerdings ist mit einer Dichteanomalie hier kaum zu rechnen. Meßtechnisch wäre sie jedenfalls schwer zu erfassen. Für 0,05 Mol% würde eine Abweichung in der Dichte von $5 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3 ausreichen, um bei einem normalen Verhalten der Molekularpolarisation die DK-Anomalie zu erzeugen. Das bedeutet, daß in diesem Konzentrationsbereich die Dichten um mindestens eine Zehnerpotenz genauer gemessen werden müßten, als dies hier geschah. Solche Messungen erfordern eine besondere Technik.

Eine zweite Ursache der DK-Anomalie, die auf einer wahren Eigenschaft der Lösung beruht, könnte durch die in dem untersuchten Konzentrationsbereich einsetzende Trennung der einzelnen makromolekularen Knäuel in der Lösung hervorgerufen werden. Auf diese Erklärungsmöglichkeit haben schon *Streeter* und *Boyer* (2, 19) im Zusammenhang mit der Viskositätsanomalie hingewiesen. Um hier aber eine Entscheidung fällen zu können, muß ein viel umfangreicheres Erfahrungsmaterial vorliegen, als es diese erste Arbeit über dieses Gebiet liefern konnte. Und es wäre auch zu klären, warum bei den Lichtstreuversuchen keinerlei Effekte beobachtet werden konnten (5).

Der Aufbau der Apparatur und die Durchführung der Messungen wurden aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie ermöglicht, wofür wir hiermit unseren verbindlichsten Dank aussprechen wollen.

Anmerkung bei der Korrektur: Man ist wohl heute stärker der Meinung, daß die Anomalien bei kleinen Konzentrationen auf Sekundäreffekten beruhen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen, das in einigen Fällen Abweichungen bei kleinsten Konzentrationen zeigt, in anderen nicht, und ferner das Ergebnis, daß wahrscheinlich Spuren von Wasser den Effekt zum Verschwinden bringen, läßt vermuten, daß man es auch hier wohl kaum mit einem prinzipiellen Verhalten, sondern mit Sekundäreffekten zu tun hat.

Bei Niedermolekularen, im Fall von Benzoesäure in Benzol, fanden *Williams* und *Ogg* [J. Amer. Chem. Soc. **50**, 94 (1928)] bei Extrapolation von P_2 auf unendliche Verdünnung seinerzeit ebenfalls eine unwahrscheinliche Konzentrationsabhängigkeit. Der extrapolierte Wert wies auf über 600 für 0,02 Mol% [Werte: siehe auch Artikel von *H. Sack*: Ergeb. exakt. Naturwiss. **8**, 327 (1929)]. Diese unwahrscheinliche Konzentrationsabhängigkeit wurde offensichtlich auch aus meßtechnischen Gründen vorgetäuscht; denn sorgfältige eigene Nachmessungen ergaben normales Verhalten. Es ist also gerade bei den extrem geringfügigen Abweichungen durchaus möglich, daß nicht erkannte Sekundäreffekte die Anomalie vortäuschen.

Zusammenfassung

Einige vorläufige Messungen an sehr verdünnten Lösungen von Hochpolymeren schienen zu zeigen, daß bei sehr kleinen Konzentrationen die Differenz zwischen der DK der Lösung und der des Lösungsmittels nicht exakt proportional zur Konzentration verläuft. Da der Bereich hinsichtlich der fraglichen Konzentration ähnlich liegt wie für die bekannten und vieldiskutierten Anomalien der spezifischen Viskosität, schien es lohnend, diesen Effekt nochmals eingehend bei verschiedenen Systemen nachzuprüfen.

Eine entsprechende Präzisionsapparatur zur DK-Bestimmung war vorhanden. Alle denkbaren Vorsichtsmaßregeln wurden eingehalten und die möglichen Fehlerquellen sehr exakt diskutiert. Tatsächlich existieren Fälle, in denen Abweichungen sichergestellt werden können. Doch läßt sich, wie ein gegen Abschluß der Untersuchungen erhaltenes Ergebnis zeigt, nicht ausschließen, daß derartige Effekte z. B. von Spuren an Feuchtigkeit abhängen, d. h. daß sie durch sekundäre Ursachen vorgetäuscht sind.

In der Tat wäre nach den inzwischen zahlreich vorliegenden Ergebnissen für die Viskosität und ebenso nach älteren Erfahrungen bei Dipolbestimmungen an sehr verdünnten Lösungen von Niedermolekularen es durchaus verständlich, daß systematische Fehler unerkannter Art bei derart verdünnten Lösungen nicht sicher vermieden werden können und daß man also selbst auf der Grundlage des hier vorgelegten sehr präzisen Untersuchungsmaterials nicht sicher auf eine prinzipielle Eigenschaft der verdünnten Hochpolymerenlösung schließen kann. Es ist zumindestens so, daß Spuren von Beimengung einer dritten Komponenten, wie etwa Wasser, die Anomalien zum Verschwinden bringen. Andererseits ist es auch sicher, daß geringfügige Abweichungen in der Linearität tatsächlich auftreten.

Schrifttum

1) *Batzer, H., G. Weissenberger, M. Lung, H. Lang,* Makromol. Chem. **12**, 145 (1954).

2) *Boyer, R. F., D. J. Streeter,* J. Polym. Sci. **17**, 154 (1955).

3) *Müller, F. H., O. Broens,* Kolloid-Z. **140**, 121 (1955).

4) *Engelter, A.,* Diplomarbeit (Marburg 1955), *A. Engelter* u. *F. H. Müller,* Kolloid-Z. **166**, 25 (1959).

5) *Frank, H. P.,* J. Polym. Sci. **17**, 130 (1955).

6) *Guggenheim, E. A.,* Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949).

7) *Hedestrand, G.,* Z. Physik. Chem. (B) **2**, 428 (1929).

8) *Henriquez, P. C.,* Physica **3**, 434 (1935).

9) *Jenckel, E., B. Rumbach,* Z. Elektrochem. **55**, 612 (1951).

10) *Kohlrausch,* Lehrb. d. prakt. Physik (Leipzig 1953).

11) *Moll, F.,* und *E. Lippert,* Z. Elektrochemie **58**, 853 (1954); *J. W. Smith,* Trans. Faraday Soc. **46**, 394 (1950).

12) *Müller, F. H.,* Physik. Z. **34**, 689 (1933).

13) *Müller, F. H.,* Physik. Z. **36**, 371 (1935).

14) *Müller, F. H.,* Physik. Z. **35**, 1009 (1934).

15) *Müller, F. H.,* Vortrag auf dem Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zürich 1955. Vgl. Referatenband, S. 292 (Zürich 1955).

16) *Öhrn, O.* J. Polym. Sci. **14**, 5 (1954); **17**, 154 (1955); **19**, 199 (1956); Acta Chem. Scand. **9**, 1303 (1954).

17) *Sinclair, D. B.,* Proc. Inst. Rad. Eng. **28**, 310 (1940).

18) *Sonntag, F. J.,* Diss. (Aachen 1953).

19) *Streeter, D. J., Boyer,* J. Polym. Sci. **14**, 5 (1954).

20) *Stuart, H. A.,* Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2 S. 316ff. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953)

21) *Tuttle, W.,* Proc. Inst. Rad. Eng. **28**, 23 (1940).

22) *Koral, J., R. Ullmann* u. *Fr. Eirich,* J. Physic. Chem. **62**, 541 (1958).

23) *Kortüm, G., J. Vogel,* u. *W. Braun,* Angew. Chem. **70**, 651 (1958).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität Marburg/Lahn

Gerät zur Messung von Schallgeschwindigkeiten in drahtförmigen Proben[1])

Von W. Dick und F. H. Müller

Mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 23. Juni 1959)

1. Einleitung

1. 1 Problemstellung

Elastizitätsmodul und Dämpfung hängen für Hochpolymere beträchtlich vom Orientierungsgrad des untersuchten Materials ab. Somit besteht Interesse an Messungen der elastischen Eigenschaften von Borsten und fadenförmigen Proben sowohl in Abhängigkeit von der Verstreckungsbehandlung als auch in Abhängigkeit von der während der Messung vorgenommenen elastischen Dehnung[2]).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln, die die *Änderungen* des Elastizitätsmoduls und der inneren Dämpfung *in Abhängigkeit von Orientierungsgrad und angelegter Vorspannung* empfindlich und exakt zu erfassen gestattet. Dabei bietet sich die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in drahtförmigen Proben als besonders einfach an. Erfaßt wird damit der *Dehnwellenmodul.* Die Methode hat (unter anderem) den Vorteil der Unabhängig-

[1]) Auszug aus einer Diplomarbeit, Universität Marburg (1955).

[2]) An Kautschukbändern z. B. wurde schon mehrfach für langsame Schwingungen dieses Verhalten, vor allem für die Dämpfung, untersucht und führte zu weitere Untersuchung anregenden Ergebnissen. (1, 2, 3).

keit von den Querschnittsdimensionen und damit der Unabhängigkeit von deren Veränderung mit der Dehnung.

1.2 Meßprinzip

Prinzipiell könnte man auch fortschreitende oder stehende Biegewellen untersuchen. Versuche, für die geplanten Messungen in Abhängigkeit von der Vorspannung stehende Biegewellen zu verwenden, mußten aufgegeben werden, obwohl eine äußerst empfindliche, berührungsfreie Abtastmethode zur Erfassung der Oberwellen bis zur 25. Ordnung entwickelt wurde: Bei Biegeschwingungen gehen die Materialeigenschaften nur als Korrektur auf die harmonische Folge der Oberwellen in die Messungen ein (4). Deshalb soll auch die entwickelte Abtasttechnik nicht weiter beschrieben werden (5).

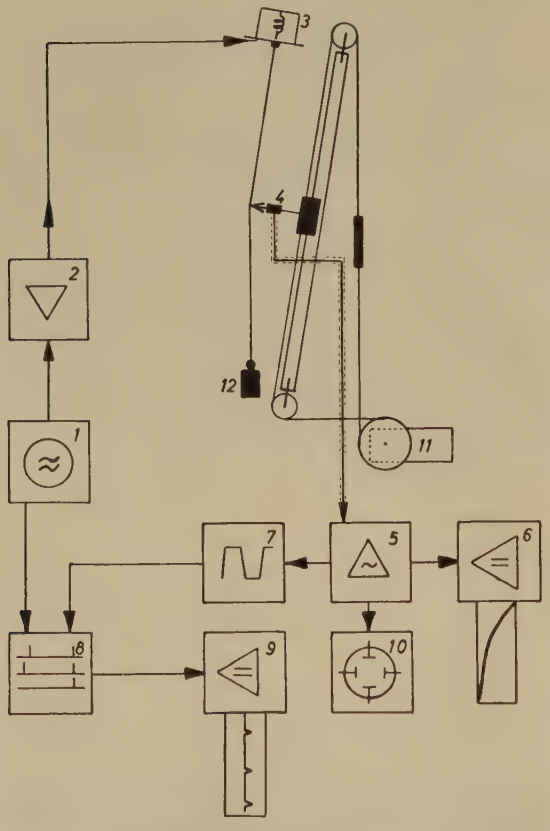


Abb. 1. Schema der Apparatur. (1. 10-kHz-Osz.; 2. Kraftverst.; 3. Erregersyst.; 4. Tonabnehmer; 5. Selektivverst.; 6. Pegelschreiber mit Vorverst.; 7. long-tailed-pair; 8. Phasendiskriminator; 9. *Hughes*-Schreiber mit Vorverst.; 10. Kontrolloszillograph; 11. Synchronmotor mit Getriebe; 12. Belastungsgewicht zur Erzeugung der Vorspannung)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der fortschreitenden Dehnwellen angewendet.

Dieser Methode liegt meist folgendes Prinzip zugrunde: Ein von einem Oszillator angetriebenes Lautsprechersystem regt die Probe zu longitudinalen Schwingungen an, deren Schwingungszustand von einem die Probe entlangfahrenden Tonabnehmer abgegriffen wird und nach Verstärkung in einem Oszillographen mit der Ausgangsschwingung verglichen wird. Je nach Phasenlage beschreibt der Leuchtpunkt Ellipsen, Kreise oder Geraden. Der Abstand zwischen dem Auftreten zweier gleichsinniger Geraden gibt die Größe der Wellenlänge λ und damit bei bekannter Frequenz v die Schallgeschwindigkeit c, aus der sich unter Zuhilfenahme der Dichte ϱ des Materials der Dehnwellenmodul E errechnet.

$$c = \lambda \cdot \nu = \sqrt{\frac{E}{\varrho}}\,; \quad E = c^2 \varrho\,.$$

Erleidet die Schwingung beim Hindurchgehen durch die Probe eine starke Dämpfung, so modifiziert sich die Formel zu:

$$E = \varrho c^2 \cdot \omega^2 \frac{(\omega^2 - \alpha^2 c^2)}{(\omega^2 + \alpha^2 c^2)}, \omega = 2\pi\nu$$

α = innere Dämpfung.

Ein *großer Vorteil* dieser Methode beruht darauf, wie schon angedeutet, daß außer der *Schallgeschwindigkeit nur* noch die *Dichte* als Materialkonstante in die Berechnung des E-Moduls eingeht, die *Abmessungen des Probekörpers* dagegen *nicht* (6). Sie ist deshalb zu Absolutmessungen des E-Moduls sehr gut geeignet[3]).

So einfach im Prinzip diese Methode ist, so treten bei ihrer Ausführung Schwierigkeiten auf, wenn Genauigkeitsanforderungen an die Messungen gestellt werden. Die Bestimmung der Wellenlänge hängt von der Präzision der Bestimmung des Abstandes von Punkten gleicher Phasenlage auf der Probe ab. Man kann auf der Probe stehende Schwingungen erzeugen und die zugehörigen Frequenzen bei gleichzeitiger Längenmessung der Probe bestimmen. Dieses Verfahren gibt aber keinen Vergleich von Schallgeschwindigkeiten bei konstanten Frequenzen.

Läßt man jedoch die Frequenzen konstant, so treten Störungen durch die am Ende der Probe und auch am Abtastorgan auftretenden Reflexionen ein, die sich rechnerisch nur mit komplizierteren und mit Unsicherheiten behafteten Korrekturtermen eliminieren las-

[3]) Die oben angeführten Formeln gelten nur, so lange $\lambda/d \geq 10$ ist (d = Dicke der Probe). Die in ihrem Gültigkeitsbereich auftretenden longitudinalen Wellen werden als „Dehnwellen" bezeichnet. Wird $\lambda/d < 10$, so treten sogenannte „Longitudinalwellen auf", für die obige Formeln nicht mehr gelten. In unseren Versuchen war λ/d stets > 20. Die Abgrenzung durch die Zahl 10 ist als ungefähre Übergangsstelle anzusehen.

sen[4]). Zugleich aber muß bei solchen Messungen die Bestimmung von Punkten gleicher Phasenlage sehr exakt erfolgen.

Wir wählten ebenfalls *fortschreitende* Wellen, beseitigten jedoch die störenden Reflexionen durch Aufbringen *passender Dämpfungsbelege* und entwickelten außerdem eine extrem *scharfe Abtastung der Phasenlage.*

Die Abtastung wurde ferner vollautomatisch registrierend gestaltet, so daß die Einzelmessung in relativ kurzer Zeit vorliegt, innerhalb einer Zeit, während der sich weder die Temperatur noch (durch Fließerscheinungen oder Relaxation) die Eigenschaften des Materials merkbar verändern können.

Die Dämpfung konnte zusätzlich aus dem Abfall der Amplitude längs der Probe entnommen werden.

2. Aufbau der Apparatur

Mit der von uns entwickelten Apparatur sollten also E-Modul und innere Dämpfung drahtförmiger, hochpolymerer Substanzen zunächst in Abhängigkeit von angelegten Vorspannungen gemessen werden. Auf Grund dieser Forderung mußten die mechanischen Teile der Apparatur und auch das Erreger- und Abnehmersystem so konstruiert sein, daß sie unabhängig von den in der Probe wirkenden Zugspannungen eine sichere Messung der gewünschten Größen gestatteten. Wir arbeiteten stets bei einer festen Raumtemperatur von 22 °C, die mit Hilfe einer automatischen Zimmertemperierung auf ca. $\pm$ 0,5 °C konstant gehalten werden konnte.

Das Schema der Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich.

2.1 Aufbau der mechanischen Teile der Apparatur

Mit einer vorläufigen Anordnung wurden zunächst informatorische Versuche unternommen. Dabei ergab sich, daß die Konstanz der Phasenabnahme von der Probe in sehr hohem Maße von dem Auflagedruck des Tonabnehmers auf die Probe abhing.

Namentlich *bei sehr kleinen* Auflagedrucken führte eine kleine Änderung derselben zu erheblichen Änderungen in bezug auf die Phasenlage der abgegriffenen Schwingung. Es war deshalb notwendig, die Meßanordnung so zu wählen, daß der *Tonabnehmer mit stets gleichem Auflagedruck* auf die Probe an dieser entlang verschoben werden konnte. Eine horizontale Anordnung der in unseren Versuchen verwendeten drahtförmigen Proben erschien uns wegen des damit begünstigten Auftretens von Biegeschwingungen nicht geeignet.

Aus diesen Gründen wählten wir schließlich eine Versuchsanordnung, in welcher die Probe, belastet mit den als Vorlast dienenden Gewichten, senkrecht nach unten hing. An ihrem oberen Ende befand sich das Erregersystem.

[4]) *W. Holzmüller* und Mitarb. versuchen, diesen Weg zu gehen. Es bleiben aber bedenkliche Unsicherheiten, abgesehen von der Umständlichkeit der Auswertung (Vortrag G. *Matthäi*, Physikertagung Wiesbaden 1955).

Um einen konstanten Auflagedruck des Tonarms auf die Probe zu gewährleisten, befestigten wir den Tonarm auf einem kleinen Wagen, der auf einer Schiene gleitet, die mit ungefähr 80° (der Winkel ist variierbar) Steigung gegen die Horizontale aufgestellt war. Zwischen Tonarm und Wagen befand sich ein Trieb, der es gestattete, den Tonarm mit seiner Abnehmergabel nach vorn zu fahren, derart, daß er die Probe aus ihrer vertikalen Lage so weit zur Seite schob, daß der Teil der Probe oberhalb des Tonabnehmers parallel zur Laufschiene für den Wagen zu hängen kam. Unterhalb des Tonarmes verblieb die Probe dabei in ihrer vertikalen Lage, da sie an ihrem unteren Ende mit den Vorspannungsgewichten belastet war. Die Probe wurde also an der Abnahmestelle durch den Tonabnehmer leicht geknickt. Beim Verschieben des Wagens blieb bei dieser Anordnung der Auflagedruck des Tonabnehmers auf die Probe genügend konstant.

Bei den Vorversuchen zeigte sich ferner, daß die Lage des Phasenabgleichpunktes auf der Probe davon abhängig war, aus welcher Richtung der Tonabnehmer in den Abgleichpunkt hineingefahren wird.

Brauchbare Meßergebnisse waren nur dann zu erhalten, wenn die aufeinanderfolgenden Abgleichpunkte in stets gleicher Richtung mit dem Tonabnehmer auf der Probe entlanggleitend aufgesucht wurden. Für das Aufsuchen eines Abgleichpunktes war also eine nur einseitige Annäherungsmöglichkeit verlangt. Durch den Bau einer registrierenden Apparatur konnte diese Forderung einseitiger Annäherung erfüllt und zugleich die Ablesegenauigkeit erhöht werden. Da die Registrierung der Phasenabgleichpunkte und auch des Pegels der Schwingung in der Probe mit einem mechanischen oder elektrischen Papierschreiber vorgesehen war, mußte für eine gleichförmige Bewegung des Wagens auf der Schiene gesorgt werden. Dies wurde erreicht, indem am oberen und unteren Ende der Schiene je eine Rolle angebracht wurde, über die ein mit dem Wagen fest verbundenes, unendliches Seil lief. Dieses Seil war um das Antriebsrad eines untersetzten, langsamlaufenden Synchronmotors geführt.

Die üblichen automatischen Ausschalter an den Endstellungen etc. wurden selbstverständlich vorgesehen. Die Gesamtlänge der Laufschiene betrug etwa 2,80 m.

2.2 Aufbau und Wirkungsweise des elektronischen Teils der Apparatur

2.21 Oszillator, Kraftverstärker und Erregersystem

Da mit der Apparatur vorerst nur Untersuchungen über die Vorlastabhängigkeit des E-Moduls durchgeführt werden sollten, erschien es zweckmäßig, eine Variation der Meßfrequenz zunächst auszuschließen.

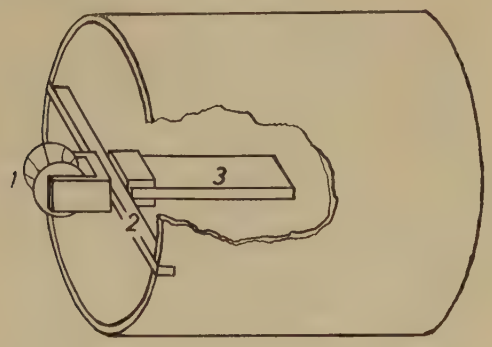
Aus diesem Grunde wurden alle Versuche mit einer Frequenz von 10 kHz ausgeführt. Bei dieser Frequenz sind die Wellenlängen für longitudinale Wellen für alle uns bekannten Materialien kleiner als ca. 50 cm, und damit ergab sich die Möglichkeit, beim einmaligen Abfahren der Probe mehrere hintereinander liegende Phasenabgleichpunkte zu erfassen, obwohl die für die Abtastung verbleibende Probenlänge nur etwa 1,5 m betrug. Als Oszillator für die Schwingung wurde ein 10 kHz-Quarzsender in Verbindung mit einem entsprechenden Verstärker verwendet.

Als System für die Erregung der longitudinalen Schwingung in der Probe erwies sich ein großer per-

manentdynamischer Lautsprecher nach entsprechendem Umbau als geeignet. Der Papierkonus wurde zu diesem Zweck entfernt und in die Schwingspule eine etwa 5 mm starke Plexiglasscheibe eingekittet. In der Mitte dieser Scheibe befand sich eine aus Aluminium bestehende Einspannklemme für die Probe. Da die Probe bei den Messungen durch die Vorspanngewichte erheblichen Belastungen ausgesetzt war, die sich natürlich auch auf das Erregersystem übertrugen, mußte die Schwingspule sehr stabil gegen Zug befestigt werden. Dies geschah dadurch, daß die eingekittete Plexiglasscheibe mit ihrem ganzen Rand auf einem breiten Messingring auflag, der mit dem nichtschwingenden Teil des Lautsprechers fest verbunden war.

2.22 Schwingungsabnehmer

Das Abgreifen der Schwingung von der Probe erfolgte mit einem handelsüblichen Tonabnehmer oder mit einem Seignettekristall direkt.



1. Kugelgelagerte Abnahmerolle.
2. Torsionsstab.
3. Piezoelektr. Kristall. (ADP)

Abb. 2. Tonabnehmer mit Rolle

An Stelle der Nadel verwendeten wir eine kleine Drahtgabel, in der die Probe sicher geführt wurde. Der Seignettekristall war ebenfalls mit einer kleinen, aufgekitteten Drahtgabel versehen, in deren Kehlung die Probe auflag. So konnten die verschiedenen Materialien für die Abtastgabel ausprobiert werden. Dabei wurde festgestellt, daß es unzweckmäßig war, sehr weiche Proben mit einer Abtastgabel aus sehr hartem Material (etwa Stahl oder Messing) abzugreifen, da die Schwingung beim Übergang Probe–Abtastgabel dann einen großen Phasensprung erleidet. Die Größe dieses Phasensprunges ist aber offensichtlich in starkem Maße von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig, welche sich entlang der Probe und auch im Verlauf der Messung durch das Entlang"hobeln" mit dem Abtastbügel etwas ändert. Die Meßgenauigkeit hing deshalb namentlich bei den weicheren Proben von dem Material ab, aus welchem die Abtastgabel bestand, Für derartige Proben wurde deshalb die Abtastgabel mit einem Überzug aus ebenfalls weichem Kunststoff versehen.

Mit diesen Abnehmersystemen (Seignettekristall oder Tonabnehmer mir Drahtbügel) wurden die meisten der weiter unten angeführten Messungen durchgeführt.

Bei größeren Vorlasten erwies sich jedoch die zwischen Probe und Tonabnehmerbügel beim Abtasten auftretende Reibungskraft als zu hoch; der Abtastbügel wurde deshalb durch eine kleine, kugelgelagerte Rolle ersetzt, deren Rand mit einer Kehlung für die Probe versehen war (Abb. 2).

2.23 Selektivverstärker und Pegelschreiber

Die von der Probe abgegriffene Schwingung leiteten wir einem Verstärker zu. Um Störgeräusche zu unterdrücken, die von der Abtastung herrührten und von Motor und Getriebe auf den Tonabnehmer übertragen wurden, verwendeten wir als Verstärker einen zweistufigen Selektivverstärker.

Die Ausgangswechselspannung leiteten wir einmal einem Phasendiskriminator zu, zum anderen diente sie – nach Gleichrichtung und Glättung – zur Aussteuerung des an anderer Stelle näher beschriebenen Vorverstärkers für einen AEG-Tintenschreiber. Dieser Schreiber zeichnete den Pegel der abgegriffenen Schwingung auf. Zur Aufzeichnung der Phasenmarken verwendeten wir einen elektrisch aufzeichnenden Schreiber mit hoher Schreibgeschwindigkeit (*Hughes*-Schreiber).

2.24 Phasendiskriminator

Die Phase der vom Selektivverstärker gelieferten Schwingung, d. h. also die Phase der Schwingung in dem jeweils abgetasteten Punkt der Probe, sollte nun mit der Phase der Oszillatorschwingung verglichen werden. Im Prinzip wählten wir dazu folgenden Weg:

Die vom Selektivverstärker gelieferte, sinusförmige Schwingung wandelten wir in eine Rechteckschwingung um dergestalt, daß der Spannungssprung der Rechteckschwingung stets genau in den Nulldurchgang der ursprünglichen Sinusschwingung zu liegen kam. Diese Fixierung des Nulldurchganges war erforderlich, da alle anderen Punkte der Sinusschwingung (mit Ausnahme des schwer zu fixierenden Maximums) bei Änderung der Amplitude der Schwingung gleichzeitig eine Phasenänderung des Markierungspunktes nach sich gezogen haben würden. Die Rechteckschwingung sollte dann differenziert werden und die so gewonnenen positiven und negativen Impulse mit den in gleicher Weise gewonnenen Phasenimpulsen der vom Oszillator kommenden Vergleichsschwingung in ihrer Lage zueinander verglichen werden.

Praktisch geschah die Umwandlung des Sinus in eine Rechteckschwingung dadurch, daß durch zwei long-tailed-pair-Stufen mit einer dazwischengeschalteten Verstärkerstufe der Sinus einerseits noch etwa um

den Faktor 20 verstärkt wurde, andererseits ein Abschneiden der Sinusschwingung kurz ober- und unterhalb der Nullinie eintrat. Die so gewonnene Rechteckschwingung zeigte jedoch bei sehr starker Amplitudenabnahme der abgegriffenen Schwingung, wie sie bei stark dämpfenden Materialien und größer werdendem Abstand von der Erregerstelle auftritt, noch eine leicht veränderliche Flankensteilheit. Deshalb erschien es uns nicht angebracht, die Schwingung schon jetzt mit Hilfe eines RC-Gliedes zu differenzieren, da eine Änderung der Flankensteilheit einerseits eine Änderung der Impulshöhe und andererseits eine Phasenverschiebung des Impulses gegen den Nulldurchgang der abgegriffenen Sinusschwingung nach sich ziehen mußte. Deshalb verwendeten wir die Rechteckschwingung zur Steuerung eines *Schmitt*-Triggers, der so eingestellt wurde, daß sein Umschlagpunkt möglichst genau in den Nulldurchgang der oben beschriebenen Rechteckschwingung fiel. Die vom *Schmitt*-Trigger gelieferte Rechteckschwingung mit sehr großer Flankensteilheit und konstantem Hub konnte sodann differenziert und weiterverwendet werden. Die Impulse der Vergleichsschwingung erzeugten wir, indem wir mit der Oszillatorschwingung einen *Schmitt*-Trigger direkt aussteuerten. Hier waren Vorsichtsmaßnahmen, wie oben beschrieben,

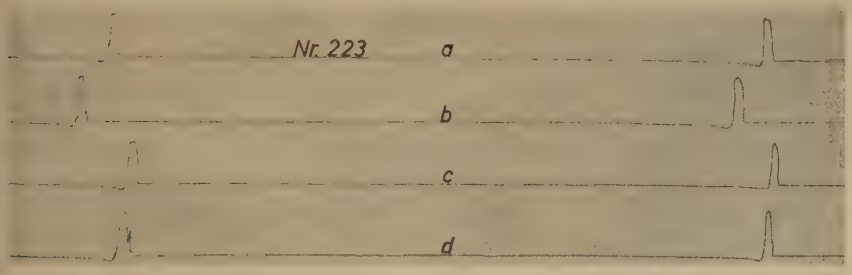


Abb. 3. Beispiel einer Registrierung, Vierfachschreiber

nicht erforderlich, da die Amplitude der vom Oszillator gelieferten Schwingung konstant war. Die beiden so gewonnenen Impulse wurden nun an die beiden hintereinanderliegenden Steuergitter einer EQ 80 gelegt. Diese beiden Steuergitter erhielten eine so hohe negative Vorspannung, daß die Röhre nur dann öffnete, wenn an die beiden Gitter die positiven Impulse von abgegriffener Schwingung und Vergleichsschwingung zu gleicher Zeit zu liegen kamen. Änderte sich die Phasenlage der abgegriffenen Schwingung etwa dadurch, daß der Tonabnehmer auf der Probe ein kleines Stück weitergeschoben wurde, so gelangten die beiden Impulse nicht mehr gleichzeitig an die beiden Gitter und die Röhre blieb geschlossen. Als Außenwiderstand der EQ 80 diente eine kleine Drosselspule, die durch die durchgelassenen Impulse zu gedämpften Schwingungen von ca. 100 kHz angestoßen wurde. Dieser Kunstgriff erschien uns angezeigt, da der Effektivwert der Impulse selbst für eine sichere Anzeige zu gering war. Die so gewonnenen Schwingungen wurden sodann gleichgerichtet, nochmals verstärkt und die Gleichstromspitze dem Vorverstärker des *Hughes*-Schreibers zugeleitet.

2.25 Beispiel einer Registrierung

Abb. 3 zeigt einen Ausschnitt aus einem Phasenregistrierstreifen, wie er vom *Hughes*-Schreiber bei der Messung geliefert wird. Die Originalbreite des Registrierstreifens beträgt 7,5 cm.

An der Laufschiene für den Tonarmwagen waren in einem Abstand von 50 cm zwei kleine Blattfederkontakte angebracht, die den Wagen beim Entlangfahren berührten. Dadurch wurde ein kleiner Kondensator über den Eingangswiderstand des Vorverstärkers für den *Hughes*-Schreiber entladen und somit auf dem Papierband auf jeder Fahrt zwei Wegmarken aufgezeichnet; aus dem Abstand dieser Wegmarken und dem Abstand der Phasenmarken ließ sich somit die Wellenlänge der 10 kHz-Schwingung in dem untersuchten Material berechnen.

3. Fehlerbetrachtung

An Fehlerquellen sind systematische und statistische Fehler zu unterscheiden. Für die Brauchbarkeit einer Meßmethodik für absolute Messungen ist es bekanntlich entscheidend, daß die systematischen Fehler so weit wie möglich beseitigt werden. Die statistischen Fehler sind nicht zu umgehen; sie werden aber durch die gewählte Meßanordnung in hohem Maße ausgeglichen.

Die Stellen, die eine statistische Streuung der einzelnen Meßpunkte um den Mittelwert hervorrufen können, liegen hauptsächlich an der Abtaststelle direkt, indem die Phasenkonstanz der Übertragung der Schwingung von der Probe auf den Tonarm – wie bereits oben erwähnt – vom Auflagedruck und weiterhin von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig ist. Der Auflagedruck wird weitgehend konstant gehalten. Man muß nur darauf achten, daß die Belastungsgewichte während der Messung nicht ins Pendeln geraten und damit den Auflagedruck des Tonarmes periodisch verändern.

Die Streuungen, die durch eine rauhe Oberfläche der Probe hervorgerufen wurden, sind dagegen kaum zu beseitigen. Sie führen allerdings zu keiner Verfälschung der Meßergebnisse, sondern äußern sich darin, daß die vom Schreiber aufgezeichneten Phasenmarken eine breitere Basis zeigen, als es bei glatter Oberfläche der Fall ist. Da aber jede Phasenmarke durch eine große Anzahl von Phasenimpulskoinzidenzen zustande kommt, ist das Maximum der einzelnen Phasenmarke als die Stelle gegeben, in welcher die Impulse aus den beiden Vergleichsschwingungen am häufigsten zur Deckung kommen. Somit stellt bereits jede einzelne Phasenmarke eine Mittelung über einige hundert aufeinanderfolgende „Messungen" dar. Aus diesem Grunde wird die Meßgenauigkeit der Ver-

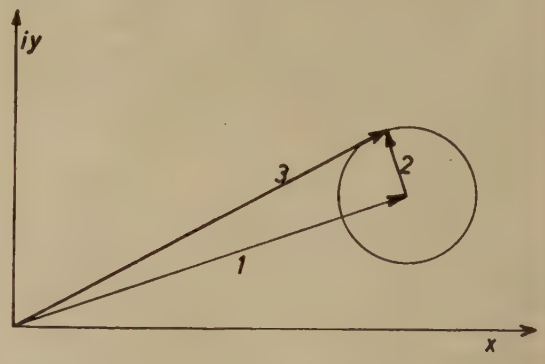
suchsanordnung nur insoweit beeinträchtigt, wie es allgemein schwieriger wird, das Maximum einer Kurve zeichnerisch zu ermitteln, wenn bei gleicher Höhe die Basisbreite des Maximums zunimmt. Dieser erhöhte Ablesefehler lag aber immer in engen Grenzen, wie die Messungen an den verschiedensten Materialien zeigten.

Im elektronischen Teil der Apparatur konnten keine Ursachen gefunden werden, die einen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Fehlerstreuung liefern. Lediglich die u. U. in geringen Grenzen etwas veränderliche Umschlagspannung der beiden *Schmitt*-Trigger kann Anlaß zu einer solchen Streuung geben, es ließ sich jedoch nichts derartiges feststellen. Eine Kontrolle des elektronischen Teils auf statistische Streuungen konnte sehr leicht vorgenommen werden, indem der Tonabnehmer in einer Abgleichstelle angehalten wurde und die beiden dann koinzidierenden Impulse an die zueinander senkrechten Ablenkplatten eines Oszillographen gelegt wurden. Die so entstandene Abgleichfigur blieb über Zeiten konstant, die gegenüber der Zeitspanne einer Messung als groß anzusehen waren.

Viel bedeutsamer für die Beurteilung der verwendeten Methode ist dagegen die Betrachtung der möglichen systematischen Fehler. Da die Messungen mit einer festen Frequenz von 10 kHz durchgeführt wurden, mußte für eine möglichst hohe Konstanz dieser Frequenz gesorgt werden. Aus diesem Grunde wurde auch ein anfänglich verwendeter Schwebungssummer durch den oben schon erwähnten, mit einem 10 kHz-Quarz arbeitenden Oszillator ersetzt. Die Frequenzkonstanz des Quarzes war mit $\frac{\Delta\nu}{\nu} = 10^{-5}$, der Absolutwert selbst auf $\frac{\Delta\nu}{\nu} = 10^{-4}$ genau angegeben. Die durch etwaige Frequenzänderungen bedingten Fehler lagen also um mehr als eine Zehnerpotenz tiefer als die weiter unten angegebene obere Fehlergrenze.

Die Phasenkonstanz des Selektivverstärkers und des daran anschließenden Phasendiskriminators gegenüber einer sich ändernden, von der Probe abgegriffenen Schwingungsamplitude konnte dadurch gezeigt werden, daß wir mit Hilfe eines kapazitäts- und induktionsarmen Meßwiderstandes (Fa. Rohde & Schwarz) dem Verstärker-Eingang eine veränderliche Amplitude zuführten, ohne gleichzeitig die Phasenlage der Schwingung gegen die Vergleichsschwingung zu verändern. Eine Phasenverschiebung trat dabei lediglich bei sehr starker Übersteuerung des Verstärker-Eingangs auf. Aus diesem Grunde wurde bei den Messungen die Ausgangsamplitude des Selektivverstärkers stets so niedrig gehalten (durch Veränderung der dem Erregersystem zugeführten Leistung), daß der Verstärker nur im linearen Teil seiner Kennlinie arbeitete.

Mit diesen Untersuchungen dürfte gezeigt sein, daß der elektronische Teil der Apparatur keinen wesentlichen Beitrag zu eventuellen systematischen Fehlern der Meßanordnung liefern konnte.



Zeiger 1 : primäre Schwingung
" 2 : reflektierte "
" 3 : resultierende "

Abb. 4. Zeigerdiagramm

Jedoch trat schon gleich zu Beginn der ersten Messungen eine Fehlerquelle sehr stark hervor, die zunächst geeignet erschien, die Brauchbarkeit des ganzen Meßverfahrens in Frage zu stellen.

Es bildeten sich nämlich bei fast allen untersuchten Materialien stehende Wellen in dem Prüfkörper aus, und zwar um so stärker, je geringer die innere Dämpfung des Materials war. Dies war an der Welligkeit des mit dem AEG-Schreiber aufgezeichneten Pegels der Schwingung in der Probe zu erkennen (s. Abb. 5, linke Hälfte). Der Einfluß dieser Erscheinung auf die Messungen läßt sich an einem Zeigerdiagramm übersehen (Abb. 4).

Die vom Erregersystem ausgehende, durch die Probe laufende primäre Welle wird an der unteren Einspannungsklemme zu einem Bruchteil reflektiert und läuft der von oben kommenden, primären Welle entgegen. Bei dieser Reflexion erleidet die Welle einen Phasensprung, dessen Größe von der ver-

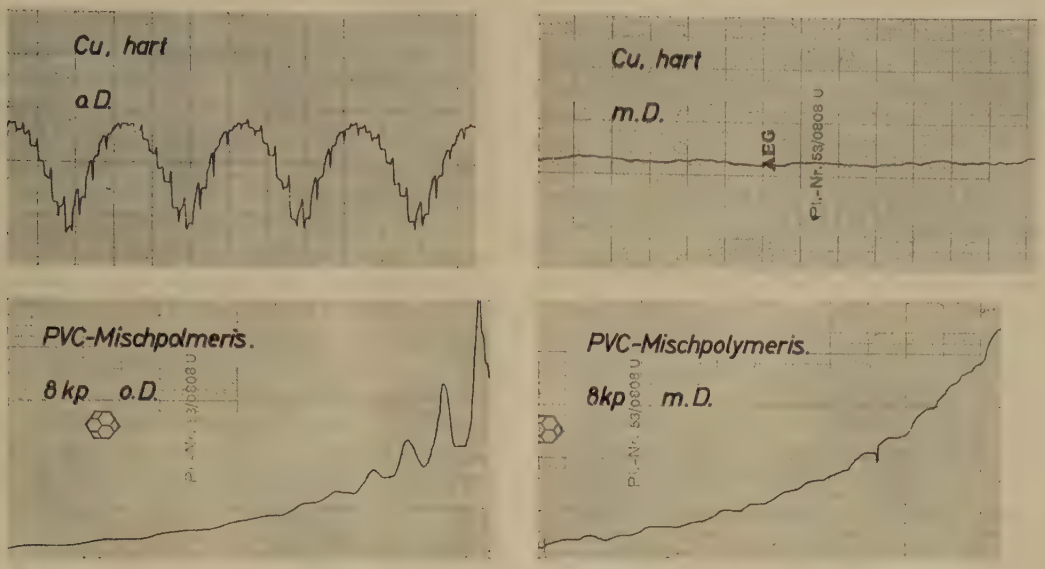


Abb. 5. Beseitigung von stehenden Wellen mit Hilfe von Dämpfungsbelägen. *o. D.* = ohne Dämpfungsbelag, *m. D.* = mit Dämpfungsbelag. 8 kp bedeutet: Probe mit 8 kg belastet. Die Zacken in der Kurve für Cu, hart rühren von stehenden Biegewellen her

wendeten Einspannung abhängig ist. Diese beiden Schwingungen superponieren sich in der Probe und liefern eine resultierende Schwingung, die in ihrer Phasenlage gegen die ursprüngliche, primäre Schwingung verschoben ist.

Die Phasenverschiebung der resultierenden Schwingung gegen die primäre ergibt sich aus dem Diagramm in Abhängigkeit von den Amplituden und dem Phasenwinkel zwischen primärer und reflektierter Schwingung. Die maximale Phasenänderung durch die reflektierte Schwingung ergibt sich aus dem Diagramm – kleine Amplitude der reflektierten Schwingung vorausgesetzt – bei einer Phasendifferenz von $\pm$ 90° zwischen primärer und reflektierter Schwingung. Zeigt nun das zu untersuchende Material nur eine geringe innere Dämpfung und treten keine weiteren Reflexionen mehr auf (etwa an der Stelle, an der der Tonarm die Probe berührt, oder an der Erregereinspannklemme), so bleibt die durch die reflektierte Schwingung erzeugte Phasenverschiebung über die ganze Probenlänge konstant, und es treten bei der Abtastung der Schwingung keine wesentlichen Fehler auf („bleibt konstant" ist dabei nur auf die Stellen der Probe zu beziehen, die als Phasenkoinzidenzpunkte ermittelt werden, also immer um eine Wellenlänge voneinander entfernt liegen; dazwischen ändert sich die Phasenverschiebung natürlich laufend, da die beiden Zeiger in Abb. 4 im entgegengesetzten Drehsinn rotieren).

Bei sehr starker innerer Dämpfung können Störungen nur in der Nähe der unteren Einspannklemme auftreten, da, je näher der Tonabnehmer dem Erregersystem kommt, die primäre Amplitude die reflektierte immer stärker überwiegt, Bei mittleren Dämpfungen jedoch erzeugt die reflektierte Welle in größerer Entfernung von der Erregerstelle eine starke Phasenverschiebung, die bei Annäherung an die Erregerstelle immer geringer wird, da die primäre Amplitude dann anwächst, während die reflektierte immer kleiner wird. Das heißt aber, daß die gemessene Wellenlänge sich mit dem Abstand von der Erregerstelle laufend ändert. Die hier angestellten Betrachtungen beziehen sich allerdings auf den Fall, daß in der Abtaststelle zwischen primärer und reflektierter Schwingung nicht zufällig gerade die Phasendifferenz 0° oder 180° besteht; in einem solchen Falle würde die reflektierte Welle keinen Einfluß auf die Wellenlängenmessungen nehmen.

Im Vorhergehenden wurden die Fehler, die durch die Reflexionen an der unteren Einspannklemme auftreten können, stets so behandelt, als trete in der Probe unterhalb des Tonabnehmers nur *ein* nach unten und nur *ein* nach oben laufender, an der unteren Einspannklemme reflektierter Wellenzug auf und führe zu den aufgezeigten Fehlerquellen. Man sieht leicht ein, daß auch mehrfache Reflexionen, etwa an der unteren Einspannung, der Erregereinspannung und der Tonabnahmestelle, im wesentlichen an dem entworfenen Bild nichts ändern, sofern die Probe nicht als schwingungsfähiges Gebilde mit sehr geringer Dämpfung anzusehen ist. In einem solchen Falle könnte die durch

das Auftreten von stehenden Wellen erregte Schwingungsamplitude die Amplitude der primären Schwingung um ein Vielfaches übersteigen und so auch für die Bestimmung der inneren Dämpfung die Meßmethode, wenn nicht unbrauchbar, so doch sehr kompliziert in Bezug auf die Auswertung gestalten.

Aus diesen Gründen wurde versucht, vor allem die Amplitude der unten reflektierten Welle so klein wie möglich zu halten. Die Verwendung von weichem Material für die untere Einspannklemme führte zu keinem wesentlichen Erfolg, und so wählten wir einen anderen Weg. Indem wir die Probe an ihrem unteren Ende auf ungefähr 50 bis 80 cm Länge mit dämpfenden Belegen versahen, erreichten wir in allen Fällen eine weitgehende Zerdämpfung der primären Welle und konnten somit die störenden Reflexionen an der unteren Einspannklemme fast vollständig vermeiden.

Die große Länge der Dämpfungsbeläge war erforderlich, da für einen möglichst kontinuierlichen Übergang zwischen freier und belegter Probe gesorgt werden mußte, um Reflexionen in dieser Übergangsstelle selbst zu vermeiden. Dieser kontinuierliche Übergang konnte nur dadurch erreicht werden, daß wir die Zusammensetzung des Dämpfungsbelages kontinuierlich änderten.

Eine nach unten laufend zunehmende Schichtdicke eines aufgebrachten einheitlichen Materials erwies sich als ungeeignet und führte zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Als Dämpfungsbelag bewährten sich in unseren Versuchen für alle durchgemessenen Proben verschiedene Mischungen von Staufferfett und Plastilin. Staufferfett selbst zeigte keine besonders hohen Dämpfungseigenschaften, während ein nur etwa 10 cm langer Plastilinbelag – allerdings nicht ohne Reflexion – so gut wie keine Schwingungsenergie mehr durchließ. Durch Herstellung von fünf verschieden konzentrierten Mischungen aus den beiden genannten Stoffen konnten jedoch Dämpfungsbeläge erzeugt werden, die mit ansteigender Plastilinkonzentration hintereinander auf die Probe aufgebracht, eine fast vollkommen reflexionslose Zerdämpfung der primären Welle ergaben.

Dieses Verfahren wurde zunächst an einem Stahldraht ausprobiert und dann auf andere Materialien übertragen. Zur Erprobung der Dämpfungsbeläge eignete sich ein Stahldraht besonders gut, da bei ihm stehende Wellen in besonders starkem Maße auftraten. Während dieser Versuche zeigte sich, daß auch an der Tonabnahmestelle in geringem Maße eine Reflexion der primären Welle auftrat.

Um eine Ausbildung von stehenden Wellen zwischen dieser Stelle und der Erregereinspannklemme zu unterbinden, versahen wir die Probe von der Erregereinspannklemme an auf etwa 30 cm Länge ebenfalls mit einem Dämpfungsbelag, dessen Dämpfung sich, genau wie am unteren Ende der Probe, kontinuierlich zur freien Probe hin verringerte. Durch diesen Belag wurde zwar die primäre Welle ebenfalls bis auf etwa 20% gedämpft, aber die verbleibende Energie reichte für die Messungen noch voll aus. Die von der Tonabnahmestelle reflektierte Welle muß jedoch diesen Belag zweimal passieren, wenn sie noch zur Ausbildung einer stehenden Welle beitragen soll. Da die Reflexion an der Tonabnahmestelle an sich schon sehr gering ist, kann durch diesen oberen Dämpfungsbelag das Auftreten von stehenden Wellen auch im oberen Teil der Probe sicher vermieden werden (Abb. 5).

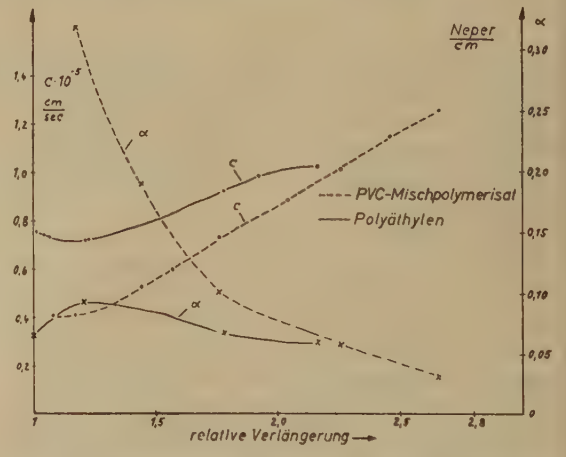


Abb. 6. Schallgeschwindigkeit und innere Dämpfung in Abhängigkeit von der relativen Verlängerung

Aus den vom Pegelschreiber aufgezeichneten Amplituden geht das Verhältnis von allen, gleichgültig wo auch immer reflektierten Teilschwingungen zu der im Abnahmepunkt vorhandenen Primäramplitude hervor. Es ergibt sich als Verhältnis der halben Höhendifferenz der Welligkeit der aufgezeichneten Amplitude zu der im entsprechenden Punkt gemessenen Primäramplitude. Diese dürfte in guter Näherung durch die Mittellinie der Welligkeit gegeben sein. Je geringer die Welligkeit selbst ist, um so besser dürfte dies zutreffen.

Betrachten wir nun einmal den Fall, daß dieses Verhältnis gleich 0,1 sei (also refl. zu prim. Ampl.). Aus dem Zeigerdiagramm geht hervor, daß dann im ungünstigsten Fall

($\pm$ 90° Phasenverschiebung zwischen primärer und reflektierter Amplitude) die Phasenverschiebung zwischen primärer und resultierender Welle durch tg = 0,1, d. h. = 5,7° gegeben ist (entspricht 1,6% von 360°). Diese Phasenverschiebung hat aber nur dann einen Einfluß auf die Genauigkeit der ausgeführten Messung, wenn sie sich entlang der Probe ändert. Solche Änderungen waren aber stets unmerklich klein; denn die Verwendung der Dämpfungsbeläge gestattete es in allen Fällen, obiges Verhältnis bereits wesentlich kleiner als 0,1 zu halten, es sei denn, die Probe zeigte grobe Inhomogenitäten (z. B. Einschlüsse, starke, punktförmige Oberflächenschäden). In solchen Fällen wurden zur Auswertung nur die von Störeffekten freien Meßstrecken verwendet.

Durch diese Betrachtungen dürfte gezeigt sein, daß auch die systematischen Fehler bei allen Messungen kleiner gehalten werden konnten als die Ableseungenauigkeiten oder durch sonstige Streuungen bedingten Fehler.

Mit einer Versuchsanordnung, wie sie auf Seite 118 beschrieben ist, wurde die Linearitätskurve des Selektivverstärkers und der anschließenden Gleichrichterstufe aufgenommen. Die Abweichungen von der Linearität im linearen Teil der Verstärkerkennlinie lagen innerhalb der Ablesegenauigkeit des verwendeten Instruments. Die Messungen wurden, wie bereits erwähnt, stets bei einer Erregerleistung durchgeführt, die zu keiner Übersteuerung des Selektivverstärkers führte.

Tabelle 1

Material	$c \cdot 10^{-5}$ (cm/sec)	mittlerer Fehler in %	Dämpfung (Neper/cm)
Stahl	5,094	0,2	nicht meßbar klein
Manganin	3,919	0,2	
Kupfer, weich	3,834	0,3	
Kupfer, hart	3,847	0,1	
Styroflex (Polystyrol, gereckt)	1,924	0,2	0,0008
Perlon, ungereckt	0,807	0,5	0,078
Perlon auf 330% gereckt	1,415	0,7	0,040
Polyurethan, ungereckt	1,40	1	0,005
Polyurethan, gereckt	2,26	1	—
Polyurethan, ungereckt	1,35	2	0,0022
Polyurethan, gereckt	2,27	1	0,0020

Die in Tab. 1 angegebenen aus dem Pegeldiagramm ermittelten Werte für die innere Dämpfung der Proben bringen wir ohne Genauigkeitsangaben, da die Linearität des Vorverstärkers für den AEG-Schreiber und des Schreibers selbst nicht mehr streng war und die angegebenen Werte somit zunächst nur einen geringeren Anspruch auf Genauigkeit erheben können (etwa 5–10%; s. Werte Tab. 1). Eine laufende Aufnahme des Pegels erwies sich aber als dringend notwendig, um das Auftreten von stehenden Wellen kontrollieren zu können. Für die genauere Ermittlung der inneren Dämpfung würde sich ein logarithmisch aufzeichnender Pegelschreiber besser eignen.

4. Testmessung

Einige mit der Apparatur durchgeführte Messungen sind in beistehender Tabelle aufgeführt. Für Perlon, Polyäthylen und PVC-Mischpolymerisat waren Dämpfungsbeläge nur an der Erregereinspannung notwendig, da keine störenden Reflexe an der unteren Einspannung mehr auftraten.

Die geringeren Genauigkeiten des Polyurethans haben offensichtlich ihre Ursache in einer radialen Verschiedenheit in Abhängigkeit vom Radius, vermutlich auf Grund von Kristallinitäts- und Orientierungsunterschieden, die auch aus anderen Gründen in diesem Material vermutet werden. Damit liefern Rand- und Mittelzone unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten, die zu einer schlechteren Faßbarkeit der Nullstellen führt. Man sieht es auch daran, daß die verschiedene Vorgeschichte offensichtlich eine Rolle spielt. Abb. 6 gibt Meßbeispiele für die Variation der Schallgeschwindigkeit mit der durch Anhängen von Gewichten erzeugten Dehnung.

5. Schlußbemerkung

Außer der Ergänzung der Apparatur durch Erfassung des Pegels der Schwingung mit einem logarithmischen Pegelschreiber wäre die Temperierung der Probe und eine möglichst weite Frequenzvariation anzustreben. Eine Variation der Temperatur erfordert die Thermostatierung des gesamten die Probe enthaltenden Kastens. Die Variation der Meßfrequenz ist durch die Bedingung eingeschränkt, daß die Wellenlänge im geeigneten Verhältnis zur Meßstrecke stehen sollte, um durch Mittelwerte über einige Phasenkoinzidenzpunkte die Genauigkeit voll auszunutzen. Man kann grundsätzlich die Länge der Probe entsprechend erhöhen. Denkbar wäre es auch, durch eine Vervielfachung der Vergleichsfrequenz eine entsprechend höhere Anzahl von Phasenkoinzidenzen zu erhalten, auch wenn die Wellenlänge gleich oder größer als die Meßstrecke ist. Wieweit eine solche Ergänzung der Methode ohne Beeinträchti-

gung der Genauigkeit erzielt werden kann, bliebe noch zu untersuchen.

Da die Dispersionsgebiete sich bekanntermaßen stets über einige Dekaden erstrecken, ist die vorgegebene Apparatur in erster Linie, wie auch geplant, für sehr exakte Schallgeschwindigkeitsmessungen bei konstanter Frequenz und Temperatur, aber in Abhängigkeit von Dehnung, Vorlast und Vorbehandlung nutzvoll. Eine Erweiterung auf Temperaturdispersionen wird jedoch außer durch die Größe des zu temperierenden Apparaturvolumens nicht wesentlich begrenzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für apparative und personelle Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit verbindlichster Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Apparatur erlaubt die Messung der Schallgeschwindigkeit in borsten- oder drahtförmigen Proben in Abhängigkeit von einer angelegten Vorspannung. Das Meßverfahren besteht darin, daß die in der drahtförmigen Probe erregten fortschreitenden Longitudinalschwingungen (Dehnwellen) mit einem Tonabnehmer abgegriffen und dann in ihrer Phasenlage gegenüber der Erregerschwingung mit Hilfe eines Impulsverfahrens verglichen werden. Die Abstände der Punkte gleicher Phasenlage auf der Probe werden auf einem synchron laufenden Schreiber registriert und ergeben unter Berücksichtigung des Verhältnisses Papiergeschwindigkeit : Tonabnehmergeschwindigkeit die Wellenlänge der Schwingung in der Probe. Durch die automatische Aufzeichnung wird eine *hohe Genauigkeit der Meßergebnisse* erzielt (1 – 3‰). Die innere Dämpfung kann durch die Aufzeichnung des Pegels der Schwingung im jeweils abgegriffenen Punkt der Probe abgeschätzt werden.

Wesentlich ist, daß durch Belastungsgewichte die Probe während der Messung unter mechanische Spannung gesetzt werden kann, die sich bis zur Zerreißgrenze des Materials steigern läßt. Vorspannungen erzeugen in den hochpolymeren Proben Verlängerungen, die häufig das Maß einer rein elastischen Verformung überschreiten und somit irreversibel sind. Bei allen diesen Verlängerungen treten in den Proben axiale Orientierungen und in einigen Fällen Erhöhungen des Kristallisationsgrades auf, die zu einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit und einer Erniedrigung der inneren Dämpfung führen.

Schrifttum

1) *Kuhn, W.* und *O. Künzle*, Helv. Chim. Acta **30**, 839 (1947).
2) *Ecker, R.*, Vortrag zur Kautschuk-Tagung (Goslar/Harz 1953).
3) *Schreuer, E.*, Kolloid-Z. **129**, 123 (1952).
4) *Morse, P. M.*, Vibration and Sound (New York 1948).
5) Näheres s. *Dick, W.*, Diplomarbeit (Marburg 1955).
6) Siehe 4).

Aus dem Institut für physikalische Chemie, Debrecen (Ungarn)

Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktions-Kinetik

IV. Teil: Thermodynamik der Übergangsschichten an fest-flüssigen Phasengrenzen*)

Von L. Imre

Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 6. Januar 1958)

Die vorangehende Arbeit dieser Serie (1) befaßte sich mit den allgemeinen kinetischen Eigenschaften der Übergangsschichten, indem die Existenz und Erreichbarkeit eines definierten Gleichgewichtes des betr. Oberflächenvorganges angenommen wurde. Die Frage des Gleichgewichtswertes selbst wurde dabei offen gelassen, und vom Standpunkt der üblichen Auffassung ist es ja auch berechtigt, kinetische Erscheinungen und Gleichgewichtsfragen scharf getrennt darzustellen. Indessen gibt es manche Erfahrungen, die auch gemeinschaftliche Betrachtungen über diese beiden Gruppen von Erscheinungen fordern; u. a. wurden auch vom Verf. zahlreiche Beobachtungen gemacht, deren allgemeiner Inhalt etwa derart ausgedrückt werden kann, daß z. B. die Geschwindigkeit der Adsorption – unter sonst gleichen Bedingungen – zunimmt, wenn die Zahl der Adsorptionsstellen (pro cm^2 der Gitteroberfläche) aus irgendeinem Grunde zunimmt. Wenn also die Geschwindigkeit der Adsorption von der Struktur der Übergangsschicht abhängt (wie es in der vorangehenden Arbeit behandelt wurde), dann muß offenbar auch die Zahl der Adsorptionsstellen und damit auch die Gleichgewichtslage der Adsorption in wohldefinierter Weise von der Struktur bzw. den Eigenschaften der Übergangsschicht abhängen.

Der Verfasser ist nun der Meinung, daß die von ihm entworfene Wellentheorie der Übergangsschichten geeignet sein dürfte, die bisher nicht recht verstandenen Erfahrungen der erwähnten Art – die auf eine besondere

*) Herrn Prof. Dr. *Otto Hahn* zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

Art grundsätzlichen Zusammenhanges von chemischer Kinetik und chemischem Gleichgewicht hinzudeuten scheinen – weitgehend aufzuklären. Zumindest erscheint die Erwartung als berechtigt, daß man – ausgehend von der erwähnten Wellenvorstellung des Verf.s – die maßgebenden thermodynamischen Eigenschaften der Übergangsschichten wird auffinden können; die vorliegende Arbeit stellt sich nun die aus einer solchen Erwartung sich ergebende Aufgabe. Dabei soll die thermodynamische Analyse der Übergangsschichten sich auf die Feststellung der wichtigsten formalen Gesetzmäßigkeiten insbesondere in Zusammenhang mit der Entropie beschränken; die eigentliche statistische Auswertung der maßgebenden thermodynamischen Funktionen soll für nachfolgende Arbeiten vorbehalten werden.

Zur Prüfung der theoretisch gewonnenen Ansätze sollen – außer den früheren Beobachtungen des Verfassers – auch neuere, ebenfalls mit Hilfe von radioaktiven Meßmethoden erzielte experimentelle Befunde des Verf.s und seiner Mitarbeiter herangezogen werden, und schließlich soll die allgemeine Bedeutung der so bestätigten neuen Erkenntnisse zur Diskussion gelangen.

1. Grundsätzliche Möglichkeit der Berechnung von freier Enthalpie und Entropie der Übergangsschicht

Die z. Z. bekannten statistischen Methoden der Berechnung von Entropien lassen sich auf die in fest-flüssigen Phasengrenzen befindlichen Materien insbesondere aus folgenden Gründen nicht anwenden:

a) Es stehen keine allgemeingültigen Kenntnisse zur Verfügung bezüglich der Zustandssumme von Teilchen (Ionen, Molekeln), die sich in halbwegs solvatisiertem Zustande befinden.

b) Es gibt vorläufig keine Erfahrungen als Grundlage zu etwaigen Hypothesen betreffend den Quantenzustand der Übergangsschicht (oder der ganzen Grenzflächenschicht). Bei der Berechnung der Verteilungsfunktion des Adsorptivs in der Übergangsschicht wurde denn – in der vorhergehenden Arbeit (III) – auch *nicht* von dem Energieprinzip ausgegangen, sondern es wurde eine besondere partikulare Integrierung der *Liouville*schen Gleichung unmittelbar herbeigeführt (2), indem man die wichtigsten Komponenten der Teilchenbewegungen berücksichtigte. Die so erzielte Verteilungsfunktion erlaubt die Berechnung der Konzentration (c) des Adsorptivs innerhalb der Übergangsschicht in Abhängigkeit von der Entfernung (r) des betr. Raumelements der Übergangsschicht von der festen Wand, nach einem Schema der untenstehenden Form:

$$c = f\left(\frac{r}{r_k}\right) \cdot c_0\,, \qquad [1]$$

wobei $f\left(\frac{r}{r_k}\right)$ explizit entwickelt werden kann (siehe die Gl. [18] in III). (c_0 = Konzentration des Adsorptivs in der Lösung, unter stationären Bedingungen, r_k = Entfernung der inneren Grenze der Übergangsschicht von der festen Wand bzw. – genauer – von der Gleichgewichtslage an der festen Wand, siehe l. c.). In der Ausdrucksweise der üblichen statistischen Theorien sollte die Verteilungsfunktion folgendermaßen erscheinen:

$$c = g\left(\frac{r}{r_k}\right) \cdot e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}} \cdot c_0\,, \qquad [2]$$

wenn mit $\varepsilon(r)$ die zur Entfernung r gehörige Energie und mit $g\left(\frac{r}{r_k}\right)$ der betr. Gewichtsfaktor bezeichnet wird. Es ergibt sich also, daß man die Zustandssumme durch den nachstehenden Ausdruck ersetzen kann:

$$Q = \int_{r=r_k}^{r=r_\infty} f\left(\frac{r}{r_k}\right) \cdot d\left(\frac{r}{r_k}\right); \qquad [3]$$

dabei ist r_∞ = Entfernung der äußeren Grenze der Übergangsschicht von der festen Wand (bzw. von der Gleichgewichtslage an der festen Wand).

Die Hauptfrage betrifft nun die Änderung der freien Enthalpie und der Entropie, die das Zustandekommen der Übergangsschicht begleitet. Wie es in (III) gezeigt wurde, existiert die Übergangsschicht beim Beginn des betr. Oberflächenvorganges überhaupt nicht. Sollte dieser anfängliche Zustand durchweg aufrecht erhalten bleiben, so hätte man im Gleichgewicht mit folgender Beziehung zu tun:

$$f_0\left(\frac{r}{r_k}\right) = 1\,,$$

das ist:

$$Q_0 = \left(\frac{r_\infty}{r_k} - 1\right). \qquad [4]$$

Da nun aber für die freie Enthalpie folgendes gilt (pro gr Ion des Adsorptivs):

$$G = -RT \ln Q + \text{konst}\,,$$

so ergibt sich der nachstehende Ausdruck als der gesuchte Wert der oben erwähnten

Änderung der freien Enthalpie:

$$\Delta G_{\ddot{u}} = G - G_0 = -RT \ln \frac{Q}{\frac{r_\infty}{r_k} - 1}$$

$$= -RT \left[\ln \int_{r_k}^{r_\infty} f\left(\frac{r}{r_k}\right) \cdot d\left(\frac{r}{r_k}\right) - \ln\left(\frac{r_\infty}{r_k} - 1\right) \right]. \quad [5]$$

Die entsprechende Änderung der Entropie beträgt den folgenden Wert:

$$\Delta S_{\ddot{u}} = RT \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + R \ln \frac{Q}{\frac{r_\infty}{r_k} - 1}$$

$$= RT \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \int_{r_k}^{r_\infty} f\left(\frac{r}{r_k}\right) \cdot d\left(\frac{r}{r_k}\right) - \ln\left(\frac{r_\infty}{r_k} - 1\right) \right]$$

$$+ R \ln \left\{ \frac{1}{\frac{r_\infty}{r_k} - 1} \int_{r_k}^{r_\infty} f\left(\frac{r}{r_k}\right) \cdot d\left(\frac{r}{r_k}\right) \right\}. \quad [6]$$

Diese beiden Gleichungen [5] und [6] verdienen nun aus folgenden Gründen eine gewisse Aufmerksamkeit:

a) Die Funktion $f\left(\frac{r}{r_k}\right)$ ist – wie es in (III) gezeigt wurde – maßgebend für die *Geschwindigkeit* des betr. Oberflächenvorganges; nun sieht man, daß durch dieselbe Funktion auch die Gleichgewichtsgrößen (die freie Enthalpie und die Entropie) der Übergangsschicht mitbestimmt werden. Es muß also eine eindeutige Beziehung existieren zwischen spezifischer Geschwindigkeit des Oberflächenprozesses und dem Gleichgewichtszustand der Übergangsschicht.

b) Es scheint berechtigt anzunehmen, daß die statistischen Eigenschaften der Übergangsschicht auch für die Statistik der ganzen Grenzschicht bedeutungsvoll sind, denn eine jede Änderung in der Struktur der Übergangsschicht wird sich ja notwendigerweise auch in der Wahrscheinlichkeit z. B. der chemischen Adsorption zeigen. Im folgenden sollen nun diese Vermutungen näher entwickelt werden.

2. Beziehungen zwischen den thermodynamischen Eigenschaften der Übergangsschichten und denjenigen der entsprechenden Oberflächenprozesse (Adsorption, Austauschreaktion usw.)

Das Zustandekommen der Übergangsschicht ist durch den Umstand bedingt, daß im stationären Zustand nicht alle Gitterpunkte der festen Wand sich als Adsorptionszentren (im *Langmuir*schen Sinne) bzw. als Austauschzentren betätigen. Nur am Anfang des Prozesses verhält sich die Oberfläche – wie es in (III) gezeigt worden ist – in der Weise, daß alle ihre Gitterpunkte als Aktivzentren erscheinen, doch ist der Prozeß in diesem Anfangsstadium kein stationärer Prozeß: erst allmählich (etwa in einigen Minuten) wandelt sich die Art der Ausfällung in eine solche, die eben einen stationären Adsorptions- (oder Austausch-)vorgang kennzeichnet. Dies merkt man an der Veränderung (Abnahme) der spezifischen Geschwindigkeit des Prozesses gegenüber der maximalen (*Nernst*schen) Geschwindigkeit. In Anlehnung an die *Nernst*schen Vorstellungen muß also geschlossen werden, daß innerhalb von einigen Minuten am Anfang des Ausfällungsprozesses irgendwelche Kräfte entstanden sein müssen, welche den Gitterkräften entgegenwirken. (Nach den Erörterungen der vorangehenden Arbeit sind diese Hemmungskräfte letzten Endes dem Überwiegen von Entweichungstendenz der adsorbierten Substanz gegenüber der Wirksamkeit der Dehydratisierung zuzuschreiben.) Bei einem solchen Sachverhalt muß aber auch der Verteilungskoeffizient des Adsorptivs (zwischen der Oberfläche und der Lösung) im endgültigen Gleichgewicht einen anderen Wert annehmen, als wenn die erwähnten Kräfte nicht zustande gekommen wären. Eine solche Abnahme des Verteilungskoeffizienten kann als das Maß der Abnahme der freien Enthalpie der Ausfällung angesehen werden, wie es aus der folgenden Überlegung hervorgeht.

Man stelle sich zunächst einmal ein solches Gitter vor, an dessen Oberfläche die soeben erwähnten Hemmungskräfte nicht zustandekommen; der Kürze halber möge ein solches Gitter „*Langmuir*sches Idealgitter" genannt werden, weil daran nur die *Langmuir*sche Art der Adsorption vor sich geht. Gemäß der *Langmuir*schen Isothermengleichung beträgt der Verteilungskoeffizient an einem solchen Gitter im Falle einer unendlich geringen Konzentration (C) des Adsorptivs den untenstehenden Wert:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{X} \cdot K_a^{-1} \quad [7]$$

(a = adsorbierte Menge, X = Zahl der sämtlichen Gitterpunkte der Oberfläche, K_a = Gleichgewichtskonstante der Adsorption). Demgegenüber ist es (nach den obigen Erörterungen) zu erwarten, daß die wirkliche Oberfläche eines Gitters (von derselben chemischen Zusammensetzung wie diejenige des soeben definierten „Idealgitters") weniger Aktivzentren enthält (pro Oberflächeneinheit), und daß daher auch der Verteilungskoeffizient – in bezug auf ein Realgitter mit derselben Zahl (X) von Oberflächen-Gitterpunkten – einen anderen Wert haben wird, nämlich den folgenden:

$$\frac{C'}{a'} = \frac{1}{z} \cdot (K'a)^{-1} \quad [7a]$$

(z = Zahl der Adsorptionsstellen am „Realgitter"). Da nun erwartungsgemäß $z < X$, so ist (3)

$$\frac{C'}{a'} > \frac{C}{a} .$$

Ein Vergleich dieser beiden Verteilungswerte zeigt sofort, daß zu demselben Zahlenwert (a) der adsorbierten Menge verschiedene Konzentrationswerte gehören:

$$C' = C'' > C, \quad \text{wenn} \quad a' = a,$$

oder zu derselben Konzentration (C) verschiedene Adsorptionswerte:

$$a' = a'' < a, \quad \text{wenn} \quad C' = C.$$

Daraus folgt, daß von der Oberfläche eines ursprünglich „idealen" (*Langmuir*schen) Gitters die absorbierte Materie spontan desorbiert zu werden geneigt ist, wenn die „idealen" Eigenschaften der Oberflächenschicht in die „realen" Eigenschaften umgeändert werden, d. h. wenn die oben erwähnten, geschwindigkeitshemmenden Kräfte auftreten. Der folgende adiabatische Kreisprozeß scheint geeignet, erkennen zu lassen, wie groß die dabei eintretende Änderung der freien Enthalpie der Grenzschicht sein mag.

Unter Voraussetzung von „idealen" Eigenschaften (im obigen Sinne!) der adsorbiertenden Oberfläche soll die adsorbierte Menge unendlich langsam dadurch vermindert werden (von dem ursprünglichen Wert a auf den geringeren Wert a''), daß man die Konzentration der Lösung vermindert (mit Hilfe von reversibler Vergrößerung des Volumens der Lösung). Die dabei geleistete Arbeit beträgt den Wert:

$$A_1 = RT \ln \frac{C}{C_1} .$$

Nun lasse man die Eigenschaften der Grenzschicht sich unendlich langsam verändern (vom „idealen" Charakter ausgehend lasse man die obenerwähnten, geschwindigkeitshemmenden Kräfte entstehen), indem zugleich das Volumen der Adsorptivlösung langsam verkleinert wird (mit Hilfe eines halbdurchlässigen Stempels), unter Aufrechterhaltung der Konstanz der adsorbierten Menge. Die dabei zu leistende Arbeit ist:

$$A_2 = RT \ln \frac{C_1}{C_2} .$$

Schließlich verringere man das Volumen der Lösung (d. h. vergrößere man die Konzentration des Adsorptivs in der flüssigen Phase) unendlich langsam (unter Erhaltung des Gleichgewichtes zwischen der Oberfläche und der flüssigen Phase), bis die adsorbierte Menge denselben Wert annimmt ($a' = a$) wie die ursprüngliche adsorbierte Menge an der „idealen" Oberfläche. Die inzwischen zu leistende Arbeit beträgt den nachstehenden Wert (4):

$$A_3 = RT \ln \frac{C''}{C_2} .$$

Die gesamte Arbeitsleistung ergibt sich also wie folgt:

$$-A_1 + A_2 + A_3 = RT \ln \frac{C''}{C} = RT \ln \frac{X}{z} . \quad [8]$$

Am Ende dieses Kreisprozesses befindet sich die chemisch adsorbierte Substanz auf derselben Stufe der freien Enthalpie wie am ursprünglichen „idealen" Gitter (weil ja die Aktivität derselben – als einer in fester Lösung befindlichen Substanz! – denselben Wert hat, nämlich a/X), doch mußte man – um diesen anfänglichen Zustand herzustellen – eben die auf der rechten Seite von Gl. [8] angegebene Arbeit gegen die oben diskutierten Hemmungskräfte der Grenzschicht leisten.

Zugleich beobachtet man – wie es in (III) auseinandergesetzt wurde – das Zustandekommen der Übergangsschicht in der Grenzphase; es liegt also an der Hand anzunehmen, daß die soeben entwickelte Arbeitsleistung gerade derjenigen freien Enthalpie entspricht, die eben das Entstehen der Übergangsschicht begleitet. Es muß also die untenstehende Beziehung zu Recht bestehen:

$$\Delta G_{\ddot{u}} + RT \ln \frac{X}{z} = 0 ,$$

d. h.

$$\Delta G_{\ddot{u}} = RT \ln \frac{z}{X} \quad [9]$$

oder mit Rücksicht auf Gl. [5]:

$$\frac{1}{\frac{r_\infty}{r_k} - 1} \cdot \int_{r_k}^{r_\infty} f\left(\frac{r}{r_k}\right) \cdot d\left(\frac{r}{r_k}\right) = \frac{X}{z} \quad [10]$$

und:

$$\Delta S_{\ddot{u}} = -RT \frac{\partial \ln (z/X)}{\partial T} - R \ln \frac{z}{X} . \quad [11]$$

Diese Gleichungen enthalten einen Hinweis darauf, daß die eine Konstante der Adsorptionsisotherme (nämlich die Zahl z der Adsorptionsstellen pro Flächeneinheit) in engem Zusammenhang stehen muß mit dem kinetischen Faktor (q) der (chemischen) Adsorption, denn die linke Seite von Gl. [10] ist ja eben maßgebend für diesen kinetischen Faktor (oder Aktivierungsfaktor) (q). In (III) wurde hypothetischerweise folgendes angesetzt:

$$\frac{1}{q} = f\left(\frac{r_m}{r_k}\right) = \frac{c_m}{c_0} , \quad [12]$$

wobei c_m = maximale Konzentration in der Übergangsschicht. Nun scheint es aber logischer, die freie Enthalpie der Übergangsschicht in dem Sinne zu berücksichtigen, daß die Voraussetzung für die *Langmuir*sche Adsorption *aller* an die Oberfläche aufprallenden Ionen (d. i. deren gittermäßiger Einbau in die regelmäßige Struktur der festen Oberfläche) mit der Wegschaffung der Übergangsschicht gleichbedeutend ist und die dazu nötige Arbeit dem oben entwickelten Energieunterschied entspricht. Demgemäß kann postuliert werden, daß nur diejenigen stoßenden Ionen adsorbiert werden (im *Langmuir*schen Sinne!), deren kinetische Energie mindestens mit diesem Energieunterschied gleichwertig ist, d. h.:

$$q = \exp \frac{\Delta G_{\ddot{u}}}{RT} .$$

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann mit folgenden Beziehungen gerechnet

werden:

$$q = \frac{z}{X} \qquad [13]$$

$$(\Delta S_{\ddot{u}})_{C \to 0} = -RT \frac{\partial \ln q}{\partial T} - R \ln q. \qquad [14]$$

In diesen Gleichungen kommt die Tatsache zum Ausdruck, daß einem an einer beliebigen Stelle der Oberfläche des Realgitters adsorbierten Ion durchschnittlich eine um $\Delta G_{\ddot{u}}$ höhere freie Enthalpie zukommt als an einem Idealgitter. Es gilt also der folgende Zusammenhang:

$$\Delta G_r - \Delta G_i = \Delta G^*_{r \leftarrow i} = -RT \ln \frac{z}{X}. \qquad [15]$$

Drückt man diese freie Enthalpie in der üblichen Weise mit Hilfe von entsprechenden Enthalpie- und Entropie-Unterschieden aus:

$$\Delta G^*_{r \leftarrow i} = \Delta H_1 - \Delta H_i - T \cdot (\Delta S_r - \Delta S_i) = -RT \ln \frac{z}{X},$$

so ergibt sich folgendes:

$$\frac{\partial \ln (z/X)}{\partial T} = \frac{\Delta H_r - \Delta H_i}{RT^2} \qquad [16]$$

und:

$$\frac{z}{X} = \left(\exp \frac{\Delta S_r - \Delta S_i}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_r - \Delta H_i}{RT}\right). \qquad [17]$$

Da nun die Temperaturabhängigkeit von z/X sich experimentell bestimmen läßt (am besten mit Hilfe von radioaktiven Methoden), so kann auch die Entropie-Änderung ($\Delta S_r - \Delta S_i = \Delta S^*_{r \leftarrow i}$) mit Hilfe von Gl. [17] berechnet werden. Im folgenden sollen nun die obigen Gleichungen einer eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen werden.

3. Experimentelle Prüfung des Zusammenhangs zwischen der spezifischen Geschwindigkeit von Adsorption (Austauschreaktion) und den thermodynamischen Eigenschaften der Übergangsschicht

Frühere Arbeiten des Verfassers, die sich überwiegend auf Systeme von der Zusammensetzung: Ionenkristall-Elektrolytlösung beziehen, enthalten zahlreiche Beispiele, aus denen die Richtigkeit der oben entwickelten Vorstellungen hervorgeht; es waren ja diese früheren Experimente, die schließlich zu der nun entwickelten Wellentheorie der Oberflächenerscheinungen geführt haben. An dieser Stelle (und in einigen weiteren Arbeiten) möchte der Verf. die Frage in den Vordergrund stellen, ob es möglich ist, diese Theorie auch auf Metalloberflächen zu übertragen. Doch möge ein System der früher untersuchten Art hier erwähnt werden: das System $BaSO_4$ — La^{+++}, und zwar aus folgendem Grunde:

Gleich in den allerersten Versuchen des Verf.s über die Wechselwirkung von festem Bariumsulfat und von Actiniumlösungen konnte gezeigt werden (5), daß diese Wechselwirkung durchweg mit leicht meßbarer Geschwindigkeit verlief, während der anfängliche Teil der Wechselwirkung derselben $BaSO_4$-Proben mit ThB(Pb^{++})-Lösungen (nämlich die Austauschreaktion zwischen ThB^{++}-Ionen und den Ba^{++}-Ionen der festen Wand) schon unmeßbar schnell erfolgte. Mit anderen Worten: Die Geschwindigkeit der Adsorption (und teilweise Austauschreaktion) der Ac^{+++}-Ionen war sehr gering im Verhältnis zu derjenigen der ThB^{++}-Ionen, obgleich das Ausmaß der Summe von Adsorption und Austauschreaktion für beide Ionenarten fast gleich groß war. Der Verf. selbst konnte dieses unterschiedliche Verhalten bisher nicht recht erklären; erst neuerdings, als es nun möglich geworden ist, eine Adsorptions- und Austauschisotherme mit radioaktivem Lanthan (La 140) – dem Homologen des Actiniums – aufzunehmen, konnte an die endgültige Klarlegung der obwaltenden Verhältnisse gedacht werden. (Mit Actinium konnte deshalb keine Isotherme aufgenommen werden, weil davon keine genügend großen Mengen zur Verfügung stehen.)

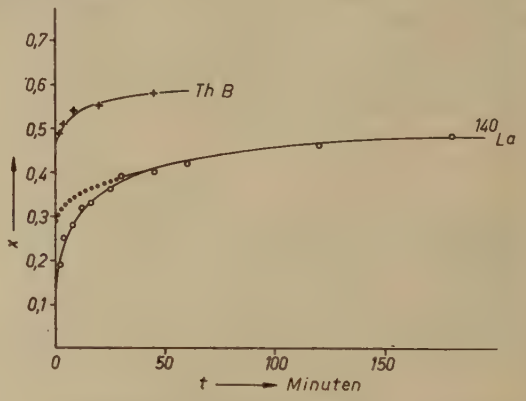


Abb. 1. Adsorption (Austausch) von $^{140}La^{+++}$-Ionen und von ThB^{++}(Pb^{++})-Ionen an Bariumsulfat. (Präp. G)

Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, verhält sich das La^{+++}-Ion in kinetischem Sinne ähnlich wie das Ac^{+++}-Ion: die Geschwindigkeit der Adsorption (Austauschreaktion) des La^{+++}-Ions am $BaSO_4$-Gitter ist sehr gering im Verhältnis zur Austauschreaktion des ThB^{++}-Ions an demselben $BaSO_4$-Gitter. (Die punktierte Linie in dieser Abbildung stellt den Vorgang dar für den hypothetischen Fall, daß die Geschwindigkeit der Adsorption von La^{+++}-Ionen ebenso groß wäre wie diejenige der Austauschreaktion von ThB^{++}). Die Analyse dieser Abbildung (nach der in der soeben zitierten Arbeit des Verf.s beschriebenen Methode, siehe Abb. 2) lieferte den untenstehenden Zahlenwert für die spezifische Geschwindigkeit der Adsorption (Austauschreaktion) der La^{+++}-Ionen:

spez. Geschwindigkeit

$$= (1 + K) \cdot \frac{D \cdot \Delta F \cdot q}{V \cdot \Delta l} \approx 0{,}111 \text{ min}^{-1},$$

wobei $K = 1{,}9$ (= Verteilungskoeffizient zwischen Lösung und fester Wand), weiterhin: D (= Diffusionskoeffizient für La^{+++}-Ionen in wässeriger Lösung) $= 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm^2 min^{-1}, $\Delta l = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm (= Dicke der Adhäsionsschicht an der Gitteroberfläche (6))

$V = 10$ ml (= Volumen der Lösung), $\Delta F = 1{,}05 \cdot 10^3$ cm, entsprechend etwa 10^{-6} grMol $BaSO_4$ (= Oberflächengröße der Kristallmasse). Nach Einsetzen dieser Zahlenwerte berechnet sich der Aktivierungsfaktor (q) folgendermaßen:

$$q = 0{,}0034.$$

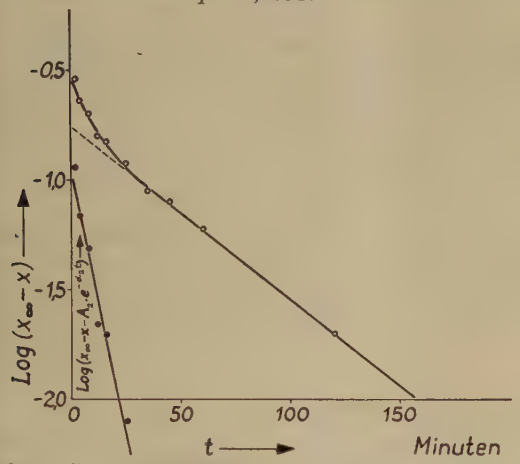


Abb. 2. Geschwindigkeit der Adsorption (Austauschreaktion) von $^{140}La^{+++}$-Ionen an Bariumsulfat

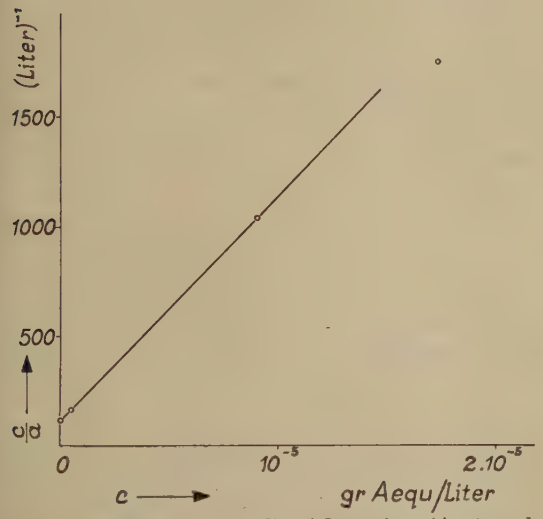


Abb. 3. Isotherme betr. die Adsorption (Austauschreaktion) von $^{140}La^{+++}$-Ionen an Bariumsulfat

Andererseits ließ sich aus der Isotherme (Abb. 3) die nachstehende Zahl der Aktivstellen herleiten:

$$z \approx 0{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ grAequ.}$$

Es ergab sich also (unter Berücksichtiung des oben angegebenen Zahlenwertes

$$X \approx 10^{-6} \text{ grMol} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ grAequ})$$

für den Wert des „aktiven Bruchteils" der Oberfläche:

$$z/X \approx 4 \cdot 10^{-3}.$$

Diese Verhältniszahl stimmt ziemlich gut mit dem Aktivierungsfaktor (q) des Prozesses überein. Wie man sieht, ist dieser Faktor in dem System $BaSO_4$ — La^{+++} sehr gering, jedenfalls viel geringer als im System $BaSO_4$ — Pb^{++}, für welches der Zahlenwert $z/X \approx 0{,}15$ gefunden wurde: darin liegt der Grund des unterschiedlichen kinetischen Verhaltens der beiden Ionensorten.

Was nun die experimentelle Untersuchung der Systeme von der Zusammensetzung: Metall-Elektrolytlösung anbelangt, hier zunächst die thermodynamische Ergänzung derjenigen, auf das Austauschsystem Silber-$^{110}Ag^+$ bzw. auf das Adsorptionssystem Platin-$^{110}Ag^+$ bezogenen, in (III) mitgeteilten experimentellen Daten, die mit der kinetischen Methode gewonnen worden waren.

Nach den in (III) mitgeteilten Versuchen erfolgt die Austauschreaktion im System $Ag/^{110}Ag^+$ fast ohne irgendwelchen Aktivierungsbedarf ($q \approx 1$); demgemäß erwartet man – wenn die hier entwickelten Vorstellungen richtig sein sollten – den ungefähren Zahlenwert

$$z/X \approx 1$$

für den „aktiven Bruchteil" der Silberoberfläche (in bezug auf den Austausch mit $^{110}Ag^+$-Ionen!). Bevor man nun an die experimentelle Prüfung der Standhaltigkeit dieser theoretischen Erwartung herangeht, muß daran erinnert werden, daß bei zunehmender Ag^+-Ionenkonzentration die Lokalelementwirkung und die dadurch bedingte (vom Verf. „Pseudodiffusion" genannte (7)) Einverleibung der radioaktiven Atomart in das Innere des kompakten Metalls immer mehr in den Vordergrund tritt. Allerdings läßt sich dieser Einverleibungs-Prozeß mit Hilfe der vom Verf. ausgearbeiteten Methoden scharf von dem eigentlichen Oberflächenprozeß (Austausch- oder Adsorptionsprozeß) abtrennen. Nachdem man auf diese Weise die Verteilungskoeffizienten für die Austauschreaktion (+ die geringfügige Adsorption) der Ag^+-Ionen festgestellt hat, bietet sich nun die Möglichkeit, die Isotherme zu konstruieren (Abb. 4) und daraus die Zahl der Aktivzentren (z) herzuleiten. Dabei muß aber noch eine Bemerkung gemacht werden. Wie man sieht, biegt sich die Isotherme im Gebiet mäßiger Verdünnungen um, und man muß zunächst mal überlegen, aus welchem Teil der Isotherme die richtige Zahl (z) hergeleitet werden kann. Diese Erscheinung kann ziemlich oft beobachtet werden, besonders in denjenigen Systemen, deren Elementarbestandteile (im vorliegenden Fall die Ag^+-Ionen bzw. die Elektronen) in der Lösung verschieden stark solvatisiert sind; die Erscheinung bedarf offenbar einer besonderen, theoretisch durchdachten Diskussion, insbesondere mit Rücksicht auf die Thermodynamik der elektrischen Doppelschichten. An dieser Stelle sei nur daran erinnert, daß die oben entwickelten theoretischen Ansätze in der angegebenen, einfachen Form nur für das Gebiet äußerst geringer Adsorptivkonzentrationen gültig sind; wenn sich also die Isotherme im Gebiet größerer Konzentrationen anders verhält als in demjenigen von unendlich großer Verdünnung, dann muß – zum Zwecke der Erörterung des hier angeschnittenen Problems – naturgemäß der anfängliche Teil der Isotherme zugrundegelegt werden. Dies mag in der Weise geschehen, indem man im Nullpunkt der Isotherme eine Tangente anlegt (siehe die gestrichelte Gerade in Abb. 4), deren Neigung dann die richtige Zahl für ($1/z$) ergibt. Diese Methode führte zur folgenden Zahl:

$$z \approx 8{,}2 \cdot 10^{-8} \text{ grAtom},$$

während die Zahl sämtlicher Ag^+-Atome der Oberfläche (von 10,5 cm³ Größe) den folgenden Wert hatte:

$$X \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ grAtome}.$$

Das Verhältnis dieser beiden Zahlen ist tatsächlich nahe der Einheit, wie es oben erwartet wurde.

Über das Adsorptionssystem Pt/$^{110}Ag^+$ wurde in (III) soviel festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Adsorption in diesem System (in dem endgültigen, stationären Zustand des Prozesses!) etwa 3,5mal geringer ist als die maximale (nach der *Nernst*schen kinetischen Gleichung zu erwartende) Geschwindigkeit. Es kommt also dem kinetischen Faktor der Zahlenwert

$$q \approx 1/3{,}5 = 0{,}29$$

zu; im Sinne der hier entwickelten Theorie sollte also der „aktive Bruchteil" (z/X) der Platinoberfläche (in bezug auf die Adsorption von Ag^+-Ionen) ebenfalls 0,29 betragen. (Bei 25 °C Temperatur, bei welcher die kinetischen Versuche durchgeführt wurden.)

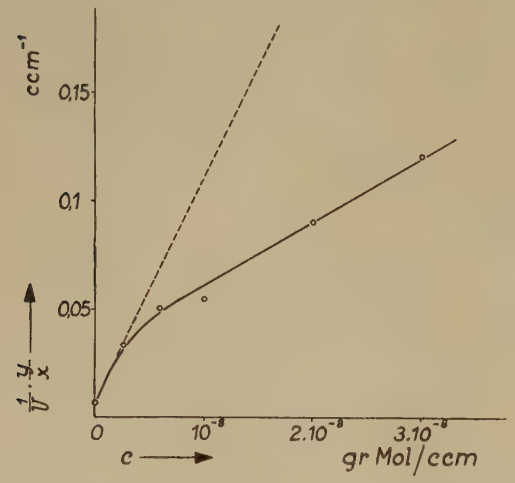


Abb. 4. Isotherme in bezug auf die Austauschreaktion von $^{110}Ag^+$-Ionen an metallischem Silber. (Temperatur: 25 °C)

Um dies zu prüfen, wurden Versuche angestellt betreffend die Gleichgewichtsverteilung von Ag^+-Ionen zwischen der Oberfläche eines Platinbleches (von 6,53 cm^2 Oberflächengröße) und der wässerigen Lösung (von 12 ml Volumen) bei verschiedenen Ionenkonzentrationen. Die Ag^+-Lösungen wurden vorher mit radioaktivem Silber ($^{110}Ag^+$) „infiziert", und die Verteilungszahlen wurden mit Hilfe von Zählrohr-Messungen in der üblichen Weise bestimmt. Die Resultate sind aus Abb. 5 herauszulesen. (Es wurden diese Versuche bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, siehe w. u.) Der anfängliche, zu den geringen Konzentrationen gehörige Teil der 25 °C-Isotherme lieferte den Zahlwert:

$$z \approx 6{,}8 \cdot 10^{-9}\ \text{grIon},$$

während die Zahl der sämtlichen Pt-Atome der Oberfläche (bei dichtester Packung) zu etwa $2{,}10^{-8}$ grAtom-Einheiten berechnet werden kann. Nimmt man also an, daß ein jedes Pt-Atom je ein Adsorptionszentrum darstellt, so ergibt sich folgendes Resultat:

$$z/X \approx 6{,}8/20 = 0{,}34$$

in leidlicher Übereinstimmung mit dem Zahlenwert des kinetischen Faktors (q).

Aus dem Temperaturgang von (z/X) ergab sich der untenstehende Wert der Enthalpie-Änderung (im Sinne von Gl. [15]):

$$-(\Delta H_r - \Delta H_i) \approx 800\ \text{cal}.$$

Nach Einsetzen dieses Zahlenwertes in die Gl. [17] (mit $T = 298$) berechnet sich die Entropie der Übergangsschicht wie folgt:

$$\Delta S_r - \Delta S_i \approx -3{,}85\ \text{cal/°C}.$$

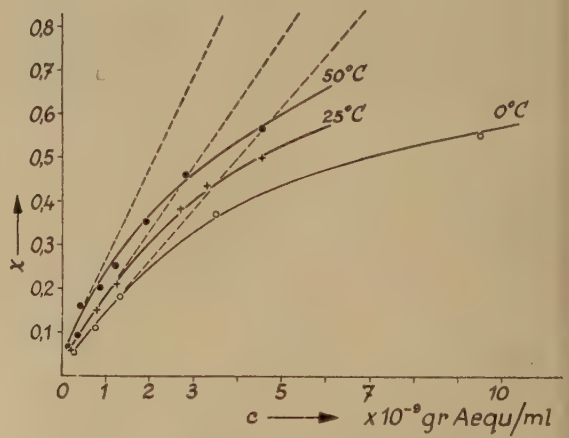


Abb. 5. Isothermen bezüglich der Adsorption von $^{110}Ag^+$-Ionen an metallischem Platin, bei verschiedenen Temperaturen

Es liegt an der Hand anzunehmen, daß dieser Wert mit einem geringeren Grad der Beweglichkeit der an einem „Realgitter" adsorbierten Ionen (im Vergleich zum *Langmuir*schen „Idealgitter") zusammenhängen dürfte: es sind eben nicht alle Gitterpunkte der realen Oberfläche zugänglich für die Adsorptivionen. (Im stationären Zustand!) Ähnliche Versuche wurden in dem Institut des Verf.s auch mit anderen radioaktiven Ionenarten durchgeführt; ein Teil der bisherigen Resultate sei hier zusammengefaßt (8) (Tab. 1).

Es ist ersichtlich, daß sich in allen denjenigen Versuchen, in denen die vorgesehenen Messungen mit einigermaßen annehmbarer Genauigkeit durchgeführt werden konnten, eine ausreichende Übereinstimmung mit der oben vorgebrachten Theorie feststellen ließ (namentlich zwischen dem Zahlenwert von q und

Tabelle 1

Relative Zahl (z/X) der Adsorptionsstellen und kinetischer Faktor (Aktivierungsfaktor q) für die Adsorption einiger Metallionen an metallischem Platin

Ionenart	Temperatur in °C	pH	q	z/X	in cal/°C
Ag^+	0	4	—	0,4	
Ag^+	25	4	0,29	0,34	3,85
Ag^+	50	4	—	0,32	
Cu^{++}	25	6	0,24	0,21	—
OH_3^+	25	4—6	—	0,18	—
Pb^{++}	25	4	—	0,06	—
Pb^{++}	25	4,4	ca. 0,12	0,1	—
Zn^{++}	25	4	—	ca. 0,001	—

und z/X). Im übrigen läßt sich auch erkennen, daß die Reihenfolge der Zahlenwerte von z/X im großen und ganzen der umgekehrten Folge in der Spannungsreihe derjenigen Metalle entspricht, um deren Ionen als Adsorptivionen es sich handelt. Die Erkenntnis dieser Tatsache hat schon bisher recht gute Dienste geleistet, insbesondere bei unseren Untersuchungen über die Kinetik der Elektrolyse radioaktiver Atomarten in „unwägbaren" Mengen.

Diskussion

J. W. Gibbs (9) hat schon vor mehr als achtzig Jahren die Vermutung angedeutet, daß die Probleme der Auflösung und Ausfällung fester Körper nur unter der Voraussetzung von Grenzflächen-Zwischenphasen befriedigend erklärt werden können. Die große Allgemeinheit der *Gibbs*schen Fassung erlaubt es, die Idee solcher Zwischenphasen oder Übergangsflächen auf die verschiedensten Oberflächenerscheinungen anzuwenden; in neuerer Zeit konnten insbesondere *M. Volmer* (10) und Mitarb. die von ihnen entdeckte Anisotropie des Bewegungszustandes adsorbierter Moleküle begreiflich machen unter der Annahme solcher Übergangsflächen, deren kinetische Eigenschaften sie aus modellmäßigen Vorstellungen über den Schwingungszustand der einzelnen adsorbierten Teilchen herzuleiten versuchten.

Auch der Verf. nähert sich dem Problem der Übergangsschichten von der kinetischen Seite her. Während aber bei den älteren Versuchen der meisten Forscher schon aus meßtechnischen Gründen eine sehr beträchtliche Entfernung vom Gleichgewichtszustand der untersuchten Systeme notwendig war, konnte der Verf. unter Anwendung radioaktiver Meßmethoden ganz nahe an das Gleichgewicht herankommen. Außerdem konzentrierten bisher die meisten Forscher ihre Aufmerksamkeit auf monovariante Systeme, während doch z. B. in vielen Zweigen der angewandten Kernchemie (also auf denjenigen Forschungsgebieten, auf denen auch der Verf. tätig ist) insbes. solche heterogene Systeme im Vordergrund des Interesses stehen, die z. B. flüssige Lösungen enthalten. Dieser Umstand hat manches dazu beigetragen, daß die Probleme der Übergangsschichten beim Verf. etwas anders erfaßt werden als z. B. in den Arbeiten von *M. Volmer* und Mitarb.

Aus den Resultaten der neuartigen, vom Verf. mit Hilfe der radioaktiven „Tracer"-Methodik durchgeführten, auf sehr viele Einzelheiten ausgedehnten Messungen ließen sich insbesondere die folgenden Erkenntnisse herleiten: a) Die Übergangsschichten (wenigstens solche an fest-flüssigen Phasengrenzen) sind nicht nur für die Wechselwirkung der *einzelnen* adsorbierten Teilchen mit der festen Oberfläche kennzeichnend, sondern es spielt dabei auch die Fugazität der *sämtlichen*, chemisch adsorbierten Teilchen eine ganz ausschlaggebende Rolle. – b) Die Übergabe der Energie des auf die Oberfläche anprallenden Teilchens an das feste Gitter (also das Zustandekommen der chemischen Adsorption) erfolgt im allgemeinen nicht innerhalb einer einzigen Schwingung, sondern erst nach Verlauf von etlichen aperiodisch-anharmonischen Schwingungen. Erst unter folgerichtiger Anwendung dieser neuartigen Gesichtspunkte erwies es sich möglich, solche statistische Betrachtungen über die Übergangsschichten zu entwickeln, die – nach hiesigen Erfahrungen – das Beobachtungsmaterial nicht nur in qualitativem, sondern auch in quantitativem Sinne recht gut wiederzugeben imstande sind. Doch zeigte sich auch, daß einige Konsequenzen der so (auf neuer empirischer Grundlage) entwickelten statistischen Thermodynamik der Übergangsschichten von den bisher üblichen, auf die Oberflächenchemie bezüglichen Ansichten etwas abweichen – ohne indessen (wie der Verf. glaubt) den *Gibbs*schen Vorstellungen zu widersprechen.

In dieser Beziehung scheint es angebracht, folgende wesentliche Feststellungen der vorliegenden Arbeit hervorzuheben:

1. Es wird behauptet, daß die thermodynamische Aktivität einer mit irgendwelcher flüssigen Lösung in Berührung

stehenden festen Substanz in bezug auf die Adsorption (bzw. Austauschverteilung) im allgemeinen geringer ist als diejenige Aktivität, die man erwarten sollte unter Zugrundelegung der Annahme, daß alle Gitterpunkte der festen Wand Aktivzentren seien. Für den Extremfall einer unendlich geringen Konzentration der Adsorptivionen läßt sich der thermodynamische Verteilungskoeffizient (zwischen der festen Wand und der Lösung) folgendermaßen angeben:

$$K_{th} = \frac{K_0}{(\gamma)_{\text{Oberfl}}} = \frac{K_0}{z/X}$$

wo z = Zahl der Aktivzentren der festen Wand, X = Zahl der sämtlichen Gitterpunkte der festen Wand, und K_0 = Löslichkeit der Adsorptionsverbindung. Der Aktivitätskoeffizient (oder „aktiver Bruchteil") γ ist strukturabhängig, während die andere Komponente des Verteilungskoeffizienten (nämlich K_0) als eine, von der Oberflächenstruktur weitgehend unabhängige, wahre thermodynamische Größe anzusehen ist.

2. Die strukturabhängige Komponente des Verteilungskoeffizienten (nämlich der Aktivitätskoeffizient γ) des betr. Oberflächen-Verteilungszustandes erweist sich als geschwindigkeitsbestimmend in dem Sinne, daß die Anzahl der zeiteinheitlich an die Oberfläche aufprallenden Teilchen mit dieser Größe (γ) multipliziert werden muß, damit man den Zahlenwert der Geschwindigkeit des betr. Oberflächenprozesses erhält – vorausgesetzt, daß der Prozeß schon als stationär angesehen werden kann. (In dem anfänglichen, nichtstationären Stadium eines Adsorptions- oder Austauschprozesses fällt der Faktor γ weg, bzw. statt dessen multipliziert man mit dem Faktor eins.)

Punkt (1) bezieht sich auf den Gleichgewichtszustand der Grenzschicht. Die Richtigkeit dieses Punktes konnte bisher auf zweierlei Weisen geprüft werden, und zwar mit Hilfe der Methode der Kristall-Elektroden und mit Hilfe von Messungen über die Abhängigkeit der Adsorption von der Krümmung der Adsorbens-Oberfläche. Beide Arten von Messungen wurden unter Anwendung radioaktiver „Tracer"-Methoden durchgeführt.

Die Elektrodenfunktion von heteropolaren Kristallen (in Berührung z. B. mit ihren wässerigen Lösungen) erklärt man nach *Nernst* und *Haber* bekanntlich unter der Annahme von verschiedenen Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Gitterbestandteile des Kristalls. Die konsequente Weiterführung dieser *Nernst*schen Idee erscheint vom Standpunkte der angewandten Kernchemie aus etwa folgendermaßen: Dabei soll – um die gedankliche Darstellung zu veranschaulichen – das System

$$(AgCl)_{fest} — \text{(gesätt. wässerige AgCl-Lösung)}$$

als Modell-System gewählt werden.

Setzt man der flüssigen Phase eines solchen Systems z. B. eine unendlich geringe Menge von radioaktiven $^{110}Ag^+$-Ionen zu und schüttelt man das so radioaktiv „infizierte" System eine genügend lange Zeit hindurch, so erreicht man schließlich – als endgültigen Gleichgewichtszustand – denjenigen Verteilungszustand der radioaktiven (^{110}Ag)-Atomart, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die spezifische Radioaktivität des Silbers (Gramm für Gramm gerechnet) überall im ganzen System dieselbe ist: die isotope Verdünnung der radioaktiven ^{110}Ag-Atomart (mit gewöhnlichen, nicht-radioaktiven Ag-Atomen) ist vollständig durchgeführt. Diese Isotopen-Verdünnung läßt sich nun aber nicht nur mit Hilfe der soeben angedeuteten „Schüttelmethode" durchführen, sondern auch reversibel, unter isothermen Bedingungen, etwa folgendermaßen. Unter Anwendung von semipermeablen, für Ag^+- und Cl^--Ionen undurchlässigen, aber für Wasser durchlässigen Membranen lasse man die Lösung vom ursprünglichen Volumen (V) unendlich langsam und isotherm ausdehnen, so aber, daß die Lösung dauernd gesättigt bleibt. Die ganze Kristallmasse geht dabei in Lösung; nur eine vernachlässigbar geringe Menge von Kristallkeimen lasse man ungelöst, damit auch der entgegengesetzte Vorgang reversibel durchgeführt werden kann. Nachdem nämlich so gut wie die ganze Kristallmasse aufgelöst wurde, setze man der (gesättigt gebliebenen) Lösung eine unendlich geringe Menge radioaktiven Silbers (in Form von $^{110}Ag^+$-Ionen) hinzu, und nun komprimiere man (isotherm und unendlich langsam) das System: das mit radioaktivem ^{110}Ag „infizierte" Silberchlorid fällt allmählich aus, bis das ursprüngliche Volumen (V) der Lösung wieder hergestellt wird.

Man bemerkt, daß bei diesem ganzen Kreisprozeß das Phasengleichgewicht, gekennzeichnet durch die Gleichgewichtskonstante

$$K_0 = \text{Löslichkeit } (C_0)$$

erhalten blieb. Gleichzeitig bemerkt man aber auch, daß die *thermodynamische* Verteilungskonstante der radioaktiven ^{110}Ag-Ionenart ebenfalls unverändert blieb, nämlich:

$$(\text{Verteilungskonstante})_{\text{radioaktiv}} = \text{Verteilungskonstante}_{\text{inaktiv}} = \frac{C_0}{(\gamma)_{\text{krist}}} .$$

Da nun aber die thermodynamische Aktivität der festen Phase gleich Eins ist ($(\gamma)_{\text{krist}} = 1$), so muß mit der nachstehenden Beziehung gerechnet werden:

$$\text{Verteilungskonstante} = K_0 = C_0 .$$

Die Isotopen-Verdünnung kann mit Hilfe der „Schüttelmethode" auch dann verwirklicht werden, wenn die Lösung einen Überschuß an Ag^+-Ionen enthält; es sei die Gesamtkonzentration der Ag^+-Ionen C. Ist der Zahlenwert derselben verhältnismäßig gering ($C <$ etwa 10^{-5} grMole pro ccm), so hat die thermodynamische Verteilungskonstante den folgenden Wert:

$$\text{Verteilungskonstante} = \frac{C}{(\gamma)_{\text{krist}}} = C .$$

In diesem Falle (eines Überschusses von Ag^+-Ionen) ergibt sich also ein Unterschied zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Verteilungskonstanten, und dieser Unterschied verschwindet erst bei unend-

licher Vergrößerung des Volumens (V), wenn nämlich $C \to C_0$ wird. Läßt man diese Volumenvergrößerung isotherm und unendlich langsam vor sich gehen, so gewinnt man einen Arbeitsbetrag von der Größe (pro gr Ion gerechnet):

$$\Delta g = RT \ln \frac{C}{C_0}.$$

Die Bedeutung dieser Überlegungen für die Elektrodenfunktion des Kristalls wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß für die im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit definierte „ideale Oberfläche" dieselben Beziehungen gelten, und daß ein ganz bestimmter Bruchteil der zwischen Oberfläche und flüssiger Phase verteilten Ionen sich in chemisch adsorbiertem Zustande befindet, daß also folgendes gilt:

$$(\text{Verteilungskonstante})_{\text{ads}} = \lambda \cdot C,$$

wo λ = eine für die Adsorptionsfähigkeit charakteristische Konstante.

Durch die adsorbierten Ionen gewinnt nun aber die Oberfläche eine ganz bestimmte elektrische Ladung; offenbar muß die elektrische Arbeit äquivalent sein demjenigen Bruchteil des obigen Arbeitsbetrages (Δg), welcher von der Adsorption herrührt, d. h. man hat mit folgender Beziehung zu tun:

$$RT \ln \frac{C}{C_0} + \text{Konstante} = \Delta\psi \cdot \nu F$$

($\Delta\psi$ = elektrische Potentialdifferenz der Grenzfläche in bezug auf je eine Art der adsorbierten Ionen von der Wertigkeit ν; F = *Faraday*sche Zahl).

Diese Art der Erklärung der elektrischen Doppelschicht entspricht vollkommen der *Nernst-Haber*schen Theorie nichtmetalliseher Elektroden. Eine Abweichung von dieser Theorie läßt sich erst erwarten, wenn man von der „idealen" Oberfläche zu der „realen" Oberfläche übergeht, d. h. wenn man der experimentell bewiesenen Tatsache Rechnung trägt, daß im allgemeinen

$$(\gamma)_{\text{Oberfl}} \neq 1,$$

sondern daß folgendes gilt:

$$(\gamma)_{\text{Oberfl}} = \frac{z}{X} \leqq 1.$$

(Die Definition von z und X siehe oben.) Statt der *Nernst-Haber*schen Gleichung wird man also im allgemeinen mit der folgenden Elektrodenformel zu rechnen haben:

$$RT \ln \frac{C}{C_0} - RT \ln \frac{z}{X} + \text{Konstante} = \Delta\psi \cdot \nu F.$$

Indem man nun diese Formel auf *beide* Arten der Gitterbestandteile anwendet (unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Elektrodenfunktion in Wirklichkeit den Mechanismus der Ausfällung bzw. Auflösung der Kristallsubstanz – bestehend aus AgCl-Einheiten – ausdrückt), gelangt man schließlich zur folgenden Elektrodenformel (wenn $\nu_+ = \nu_- = \nu$):

$$\Delta\psi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C}{C_0} - \frac{RT}{2\nu F}\left[\ln\left(\frac{z}{X}\right)_- - \ln\left(\frac{z}{X}\right)_+\right] + \text{Const.} \quad [19]$$

Diese Formel wäre immer noch gleichbedeutend mit der *Nernst-Haber*sehen Elektrodenformel, wenn eine der nachstehenden Beziehungen zu recht bestände:

$$\left(\frac{z}{X}\right)_- = \left(\frac{z}{X}\right)_+$$

oder

$$\left(\frac{z}{X}\right)_- = \text{konst.} \left(\frac{z}{X}\right)_+.$$

Nun läßt sich aber aus den allgemeinen kinetischen Eigenschaften der Übergangsschicht herleiten (worauf hier nicht näher eingegangen werden möge), daß in sog. asymmetrischen Systemen der Zahlenwert von z_+/z_- sich mit der Adsorptivkonzentration ändert, daß also die in Klammer stehende Größe der rechten Seite von [19] *nicht* konstant bleibt. In der Tat ließ sich im System AgCl — Ag^+ bzw. AgCl — Cl^- schon vor etlichen Jahren eine geringe Abweichung von der *Nernst-Haber*schen Formel nachweisen, wobei das Ausmaß dieser Abweichung aus Ergebnissen von Adsorptionsmessungen vorausberechnet werden konnte und mit der obigen Formel in sehr guter Übereinstimmung gefunden wurde (11). Seitdem wurden eine ganze Reihe von solchen Kristallelektroden untersucht (u. a. AgBr-Ag^+, AgBr-Br^-; AgJ-Ag^+, AgJ-J^-; $PbCrO_4$-Pb^{++}, $PbCrO_4$-CrO_4^{--}; $BaSO_4$-Ba^{++}, $BaSO_4$-SO_4^{--}), und die Gültigkeit der obigen Elektrodenformel [19] konnte durchweg bestätigt werden (12). Es kann also heute nicht mehr bezweifelt werden, daß in der Oberflächenchemie – selbst im Gebiet unendlich geringer Adsorptivkonzentrationen – im allgemeinen mit der folgenden Ungleichung gerechnet werden muß:

$$\gamma_{\text{Oberfl}} \leqq 1$$

und daß die oben angedeutete Zerlegung des Verteilungskoeffizienten nicht nur statthaft und wohlbegründet, sondern auch notwendig ist.

Die andere statische Erscheinung, die bis zur Zeit zwecks experimenteller Prüfung der hier vorgebrachten thermodynamischen Theorie der Übergangsschicht herangezogen und schon mit einigem Erfolg in diesem Sinne studiert werden konnte, hängt mit der Oberflächenspannung zusammen. Nimmt man an, die vom Verf. gefundene Art der Übergangsschicht sei in den wesentlichsten Eigenschaften identisch mit derjenigen Trennungsfläche, deren Existenz von *W. Gibbs* vorausgeahnt und theoretisch diskutiert worden war, so läßt sich zum Zweck dieser Diskussion die bekannte Fundamentalgleichung von *Gibbs* heranziehen (angewandt auf binäre Systeme):

$$E_{\ddot{u}} - TS_{\ddot{u}} - \sigma F = n_1\mu_1 + n_2\mu_2, \quad [20]$$

wo $E_{\ddot{u}}$ die Energie, $S_{\ddot{u}}$ die Entropie der Übergangsschicht, σ die Grenzflächenspannung, F die Größe der Oberfläche, n_1, n_2 die Molzahlen, μ_1, μ_2 die molaren freien Enthalpien der Komponenten der Übergangsschicht bedeuten. Um diese Gleichung richtig anwenden zu können, vergesse man nicht, sich vor Augen zu halten, daß diejenige Größe ($\Delta G_{\ddot{u}}$), die in der vorliegenden Arbeit als die „freie Enthalpie der Übergangsschicht" schlechthin bezeichnet wird, nichts anderes ist (wie es aus den Überlegungen des ersten Abschnittes hier mit Klarheit hervorgehen dürfte) als die partielle molare freie Enthalpie der in der

Übergangsschicht befindlichen gelösten Substanz. Es gilt also folgendes:

$$\Delta G_{\ddot{u}} = \frac{\partial}{\partial n_2}(E_{\ddot{u}} - TS_{\ddot{u}}).$$

Weiterhin läßt sich auch nachweisen, daß in Selbstadsorptionssystemen (wenn also die gelöste Substanz mit der Gittersubstanz selbst übereinstimmt) die nachstehende Beziehung zu Recht besteht[1]):

$$\frac{\partial}{\partial n_2}(\sigma F) = -\frac{2M\sigma}{r \cdot d} \qquad [21]$$

(M, d = grMolgewicht bzw. Dichte der Gittersubstanz, r = mittlerer Radius der Kriställchen der Gittersubstanz). Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge ergibt sich die nachstehende Gleichung:

$$\Delta G_{\ddot{u}} = RT \ln \frac{z}{X} = -\frac{2M\sigma}{r \cdot d} + \mu_2,$$

das heißt:

$$\frac{2M\sigma}{r \cdot d} = -RT \ln \frac{z}{X} + (\mu_2)_0 + RT \ln C_0, \qquad [22]$$

wenn die Lösung verdünnt genug ist, um anstatt der Aktivität mit der gewöhnlichen Gleichgewichtskonzentration (C_0) rechnen zu können. ($[\mu_2]_0$ = normale freie Enthalpie der gelösten Substanz.)

Es sei nun der Wert von $\frac{z}{X}$ für große Kristalle ($r \to \infty$) gleich $\left(\frac{z}{X}\right)_\infty$ und die dazu gehörige Löslichkeit $(C_0)_\infty$; dann hat man mit der folgenden Gleichung zu tun:

$$\frac{2M\sigma}{r \cdot d} - \left(\frac{2M\sigma}{r \cdot d}\right)_{r\to\infty} = \frac{2M\sigma}{r \cdot d}$$
$$= RT\left[\ln\left(\frac{z}{X}\right)_\infty - \ln\left(\frac{z}{X}\right)_r\right] - RT \ln \frac{(C_0)_r}{(C_0)_\infty}. \qquad [23]$$

[1]) In je einem Kriställchen vom Radius r befinden sich $\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{d}{M} = n$ grMole Gittersubstanz, es ist also $\frac{dr}{dn} = \frac{M}{4\pi d} \cdot \frac{1}{r^2}$. Die Oberflächenenergie eines solchen Teilchens (Kriställchens) beträgt den Wert $4\pi r^2 \sigma$, es gilt also:

$$\frac{\partial}{\partial n}(\sigma F) = \frac{\partial}{\partial n}(4\pi r^2 \sigma) = 8\pi r \sigma \cdot \frac{dr}{dn} = \frac{2M\sigma}{r \cdot d}.$$

In der das Kriställchen umhüllenden Übergangsschicht seien (im Gleichgewicht) n_2 gMole Gittersubstanz. Im Gleichgewicht muß irgendwelche Zunahme der Molzahl der festen Phase denselben Wert haben wie die gleichzeitige Abnahme der Molzahl der Übergangsschicht, d. i.:

$$dn = -dn_2,$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial n}(\sigma F) = -\frac{\partial}{\partial n_2}(\sigma F),$$

wie es in Gl. [21] behauptet ist.

Was nun das letzte Glied der rechten Seite dieser Gleichung anbelangt, so konnte in dem Institut d. Verf.s – trotz Anwendung der sorgfältigsten mikroanalytischen Meßtechnik – bis zur Zeit keinerlei über die experimentellen Fehlergrenzen hinausgehender Unterschied in der Löslichkeit von sehr kleinen und verhältnismäßig großgewachsenen $BaSO_4$-Kriställchen festgestellt werden. Damit ist nicht gesagt, daß solche Unterschiede *prinzipiell* unmöglich sein sollten; was mit Sicherheit festgestellt werden konnte, das ist die Tatsache, daß eine Hinüberwanderung der Gittersubstanz von den kleineren Kriställchen ($r = r_1$) zu den größeren ($r = r_2$) immer stattfindet, wenn die Ungleichung zu Recht besteht:

$$\left(\frac{z}{X}\right)_{r_2} > \left(\frac{z}{X}\right)_{r_1}.$$

Mit Rücksicht auf diese experimentellen Tatsachen wurde die Gleichung der Oberflächenspannung vom Verf. folgendermaßen aufgestellt (13):

$$\frac{2M\sigma}{r \cdot d} = RT \ln\left(\frac{z}{X}\right)_\infty - RT \ln\left(\frac{z}{X}\right)_r. \qquad [24]$$

Diese Gl. [24] konnte mit Hilfe der Messung der Geschwindigkeit von Umkristallisationseffekten (ebenfalls mit der radioaktiven „Tracer"-Technik) bestätigt werden (14). Nun läßt sich aber aus der neuen Theorie der Oberflächenspannung auch eine andere Beziehung herleiten, die evtl. geeignet sein dürfte, das experimentelle Studium z. B. der Oberflächenspannung von Platin und anderen Edelmetallen (Katalysatoren) zu verwirklichen. Nach Gl. [24] gilt nämlich folgendes:

$$\left(\frac{z}{X}\right)_r = \text{const.} \exp\left(-\frac{2M\sigma}{RT \cdot d} \cdot \frac{1}{r}\right).$$

Bei Konstanthaltung der Menge des Adsorbens (Katalysators) ändert sich die Gesamtoberfläche (X) umgekehrt proportional zur Korngröße (r), d. i.:

$$X = \text{konst.} \frac{1}{r},$$

oder:

$$z = \text{konst. const.} \frac{1}{r} \cdot \exp\left(-\frac{2M\sigma}{RT \cdot d} \cdot \frac{1}{r}\right). \qquad [25]$$

Es ergibt sich aus Gl. [25] die wichtige Folgerung, daß die Adsorptionsfähigkeit im allgemeinen *nicht* monoton mit der spezifischen Oberflächengröße zunimmt, sondern (unter Festhaltung der Menge des Adsorbens) bei einer bestimmten Korngröße

$$r_m = \frac{2M\sigma}{RT \cdot d}$$

ein Maximum der Adsorptionsfähigkeit existiert. Tatsächlich wurde in dem Institut d. Verf.s ein solches (allerdings nur sehr flaches) Maximum der Adsorptionsfähigkeit verschiedener $BaSO_4$-Präparate in der Nähe der Korngröße $r \approx 0{,}5\ \mu$ gefunden (15). Ähnliche Versuche mit Pt-Katalysatoren sind im Gange.

Der Punkt (2) bezieht sich auf die Verknüpfung von kinetischen mit statischen (oder quasi-statischen) Eigenschaften der Übergangsschicht, wie eine solche Verknüpfung w. o. in Gl. [13] auch quantitativ zum Ausdruck gebracht worden ist. Obwohl d. Verf. es versucht hat, den eigentlichen Inhalt dieser Gleichung noch von mehreren Seiten her umzuschreiben (siehe z. B. die Gl. [18]), dürfte es doch nicht überflüssig sein, diesbezüglich noch weitere konkrete Beispiele anzuführen.

Die Gl. [13] wurde vom Verf. eigentlich schon früher angewandt, allerdings nur im Sinne einer empirischen Regel, also ohne eine ausreichende theoretische Begründung (16). Es handelte sich damals um die praktische Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberflächengröße von Ionengittern. Diesbezügliche Versuche des Verf.s führten zur Erkenntnis, daß die ursprüngliche *Paneth*sche Methode in dem Sinne modifiziert werden muß, daß man die Abhängigkeit der Zahl (z) der Aktivzentren (Austauschzentren) von der Temperatur bestimmt und mit den Reziproken der aus solchen Messungen hergeleiteten Zahlen (die vom Verf. „Aktivierungsfaktoren" genannt wurden) die einzelnen Verteilungskoeffizienten multipliziert. Die Richtigkeit des Verfahrens selbst wurde dann auch von anderer Seite her anerkannt, doch wurden Bedenken erhoben gegen die Deutung der Temperaturkoeffizienten als Aktivierungsfaktoren (17). Nun, angesichts der seitdem gewonnenen experimentellen und theoretischen Erkenntnisse betreffend die Thermodynamik der Übergangsschichten kann sich der Verf. mit der damaligen Begründung dieser Bedenken ("This terminology is perhaps unfortunate since it seems to imply that we are dealing with kinetics of exchange reactions whereas in fact we are dealing with measurements of exchange equilibrium") heute nicht mehr einverstanden erklären. Es handelt sich ja in der hier entwickelten Theorie nicht etwa um irgendwelche Gleichsetzung von kinetischer und thermodynamischer Konstante (die wahre thermodynamische Konstante K_0 des Systems kommt ja in Gl. [13] überhaupt nicht vor!), sondern um die kinetische Bedeutung der strukturabhängigen Komponente des Verteilungskoeffizienten, die eben daher rührt, daß der Verteilungszustand im strengsten Sinne der Thermodynamik nicht mit dem eigentlichen Gleichgewichtszustand des Systems übereinstimmt und deshalb erst durch Zufügung von Oberflächenspannung bzw. von elektrischer Arbeit in dem statischen Zustand behalten werden kann. (Von einer Thermodynamik solcher Systeme kann also nur im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung bzw. der elektrischen Doppelschicht die Rede sein.)

Damit ist aber nicht gesagt, daß der vom Verf. damals vorgeschlagene Begriff des Aktivierungsfaktors sich auf jegliche Art von Oberflächenprozessen anwenden lassen sollte. Erwähnt sei in dieser Beziehung u. a. eine frühere Bemerkung von *M. Volmer* (18), die das Bedenken des Theoretikers zum Ausdruck bringt gegen die Annahme der Existenz von temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten als ausschlaggebenden Größen z. B. *bei der Kondensation von Dämpfen* an festen Oberflächen. In gewisser Übereinstimmung mit *Volmers* Ansichten wurde denn auch im Laufe der vorliegenden Arbeit experimentell gefunden (siehe die Tab. 1), daß der Zahlenwert von z/X (also die rechte Seite von Gl. [15]) *nicht* mehr mit Hilfe der Methode der Temperaturkoeffizienten bestimmt werden kann, wenn es sich um wahre Adsorption (also um eine Art von Kondensation) handelt.

Inzwischen konnten weitere Versuche darüber angestellt werden, ob in solchen Adsorptionssystemen auch die linke Seite (q) der Gl. [13] denselben Temperaturgang zeigt wie der „aktive Bruchteil" $\left(\frac{z}{X}\right)$. Ein Teil der bisherigen Meßresultate ist in Tab. 2 zusammengestellt (19).

Tabelle 2

Temperaturabhängigkeit des kinetischen Faktors (q) und des „aktiven Bruchteils" $\left(\frac{z}{X}\right)$ in dem Adsorptionssystem $Pt\text{-}Pb^{++}(ThB^{++})$. Art des Adsorbens: Platinpulver ($\Phi = 30\text{–}60\ \mu$) in Berührung mit 60 ccm Lösungen; $p_H = 3$.

Temperatur	q	$\frac{z}{X}$
0°C	0,128	0,127
20°C	0,140	0,137
40°C	0,110	0,130

Es ließ sich kein bestimmter Temperaturgang feststellen, weder in dem Zahlenwert von q, noch in dem von $\frac{z}{X}$, doch blieb der Absolutwert beider Größen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen einander gleich.

Ähnliche Versuche wurden noch einmal auch mit einem Austauschsystem durchgeführt, und zwar mit dem System (20) $PbSO_4$—$^{140}Ba^{++}$; die Meßresultate sind der Tab. 3 zu entnehmen (21).

Durch die experimentellen Daten der Tab. 2 und 3 ist die Anwendbarkeit der Gl. [15] aufs neue bestätigt worden; gleichzeitig erhebt sich die Frage – wohl mit größerem Nachdruck als bisher –, wieso das unterschiedliche Verhalten der Austauschsysteme und Adsorptionssysteme erklärt werden kann. Die endgültige Beantwortung

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit des kinetischen Faktores (q) und des „aktiven Bruchteils" $\left(\frac{z}{X}\right)$ in dem Austauschsystem $PbSO_4$-$^{140}Ba^{++}$. Oberflächengröße des $PbSO_4$-Pulvers: $\Delta F = 170\,cm^2$. Volumen der Lösung: $V = 6\,ccm$

Temperatur	$D/\Delta l$ in cm/min	Spez. Geschwindigkeit berechnet nach *Nernst*	gefunden	q	$\frac{z}{X}$
0°C	0,128	$1{,}46\ min^{-1}$	$0{,}22\ min^{-1}$	0,147	0,148
20°C	0,116	$3{,}28\ min^{-1}$	$0{,}59\ min^{-1}$	0,18	0,17

dieser prinzipiellen Frage erfordert noch weitere Untersuchungen bezüglich der Thermodynamik der Übergangsschichten, insbesondere in solchen heterogenen Systemen, deren feste Phasen aus Metallen bestehen. Als Arbeitshypothese hierfür scheint die folgende Deutung der *Gibbs*schen Fundamentalkonzeption geeignet zu sein.

Bekanntlich ergibt sich aus der *Gibbs*schen Gleichung der Übergangsschicht die nachstehende, sich auf die Flächeneinheit der Grenzschicht beziehende Gleichung [22]:

$$-d\sigma = s_\Omega \cdot dT + \Gamma_1 \cdot d\mu_1 + \Gamma_2 \cdot d\mu_2, \qquad [26]$$

wo s_Ω = Entropie der je 1 cm Oberflächengröße gehörigen Übergangsschicht, Γ_1 und Γ_2 = Flächendichte des (adsorbierten) Lösungsmittels bzw. der gelösten Substanz. Nun ist es von Wichtigkeit daran zu erinnern, daß nach *Gibbs*' Auffassung an einer und derselben Phasengrenze nicht nur eine, sondern mehrere Übergangsschichten (*Gibbs*sche „Trennungsflächen") möglich sind. In Übereinstimmung mit dieser *Gibbs*schen Idee findet der Verf. experimentell in der Tat verschiedene Zahlenwerte von $\frac{z}{X}$ (und q), je nachdem ob es sich um die Austauschreaktion irgendeiner radioaktiven Atomart handelt, oder ob eine wahre (*Langmuir*sche) Adsorption derselben Atomart stattfindet. Ist aber der Zahlenwert von $\frac{z}{X}$ für diese beiden Erscheinungen verschieden, so hat auch die kritische Entfernung (r_k) in der kinetischen Theorie des Verf.s verschiedene Zahlenwerte für diese beiden Erscheinungen, also ist die durchschnittliche Entfernung der in der Übergangsschicht befindlichen Adsorptionen von der festen Oberflächenwand (d. i. die Lage der *Gibbs*schen „Trennungsfläche") verschieden, je nachdem ob es sich um Adsorption oder um Austauschreaktion handelt. Nach Vorstellungen des Verf.s ist die Zahl der bis zur kritischen Austausch-Entfernung (r_k) vordringenden stoßenden Ionen gleich der der tatsächlichen elementaren Austauschreaktionen, d. h. in dieser Entfernung werden sämtliche stoßenden Ionen in das Gitter eingetauscht. Dies entspricht einer solchen Art von Wahl der *Gibbs*schen Trennungsfläche, daß die Gesamtzahl der Ionen in beiden Phasen konstant bleibt, was letzten Endes soviel bedeutet, daß die Flächendichte (Γ_2) der (adsorbierten) Ionen gleich Null gesetzt werden kann. Unter solchen Voraussetzungen verhält sich das System so wie ein monovariantes System, in welchem nur die Adsorption des Lösungsmittels berücksichtigt zu werden braucht ($\Gamma_1 \neq 0$), d. h. die Gl. [26] läßt sich für Austauschsysteme in der untenstehenden Form anwenden:

$$-d\sigma = s_\Omega \cdot dT + \Gamma_1 \cdot d\mu_1 = s_\Omega \cdot dT + \Gamma_1 \cdot RT \cdot \frac{da_1}{a_1},$$

oder:

$$-\frac{d\sigma + \Gamma_1 \cdot RT \cdot \frac{da_1}{a_1}}{dT} = s_\Omega \quad . \qquad [27]$$

(a_1 = Aktivität des Lösungsmittels)

In dieser Gleichung kann die Substitution:

$$\Gamma_1 = -\frac{a_1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_1}$$

vorgenommen werden, und so sieht man gleich, daß die Entropie (s_Ω) der Übergangsschicht verschwindet; dann muß aber auch die oben (im Abschn. 1) definierte Größe $\Delta S_{\bar{u}}$ (= partielle molare Entropie der gelösten Substanz) verschwinden. In den Austauschsystemen kann also die Gl. [18] derart angewandt werden, wie es bisher (in den oben erwähnten früheren Arbeiten des Verf.s) geschah, nämlich so, daß man aus den Daten bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Aktivzentrengröße (z) der Austauschisotherme die Enthalpie $(\Delta H)_0 - \Delta H$ der Übergangsschicht (in bezug auf die Austauschadsorption) bestimmt und diese Größe im Sinne der klassischen reaktionskinetischen Stoßtheorie als Aktivierungsenergie benutzt.

Ist aber das System ein wahres Adsorptionssystem, so läßt sich die Flächendichte Γ_2 (in Gl. [26]) nicht mehr vernachlässigen, sondern es muß die ganze rechte Seite von Gl. [26] mitberücksichtigt werden, mit der Konsequenz, daß man im allgemeinen mit der Ungleichung

$$\Delta S_{\bar{u}} \neq 0$$

wird zu tun haben. In solchen Adsorptionssystemen ändert sich also (mit der Temperatur) nicht nur die kinetische Energie der stoßenden Teilchen, sondern auch die freie Enthalpie der Übergangsschicht (also – laut den Ausführungen des Abschn. 1 – der kinetische Energiebedarf der Reaktion), demzufolge läßt sich in diesem Falle der kinetische Faktor (q) aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht herleiten. Wie nun aber die obige Ungleichung in die entsprechenden, eindeutigen *Gleichungen* umgewandelt werden soll, darüber lassen sich heute noch keine definitiven thermodynamischen Rechnungen anstellen, weil über die Oberflächenspannung fester Körper vorerst nur noch sehr spärliche Kenntnisse zur Verfügung stehen.

Aus diesen Bemerkungen ergibt sich, daß die vom Verf. entwickelte Theorie der Übergangsschichten – indem sie eine exakte thermodynamische Begründung für die Aktivierungsenergie einfacher Oberflächenreaktionen zu geben vermag – doch nicht etwa als eine allgemeine Rückkehr zur klassischen Stoßtheorie der Reaktionskinetik angesehen werden kann. Im Gegenteil: diese Theorie ist (nach Auffassung des Verf.s) imstande, manche Erscheinungen der heterogenen Reaktionskinetik zu erklären, deren exakte Deutung im Rahmen der bisher geläufigen kinetischen Theorien nicht möglich war. Einzelheiten hierüber sollen in späteren Abhandlungen mitgeteilt werden.

Zusammenfassung

Als das Endresultat der in dieser Arbeit mitgeteilten Untersuchungen ergibt sich nun folgendes:

Die Erforschung der wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften der Übergangsschichten fest-flüssiger Phasengrenzen ließ sich auf zweierlei Weisen durchführen, und zwar mit einer besonderen Methode der Zustandssummen und mit Hilfe eines speziellen, sich auf die *Langmuir*sche Isothermengleichung stützenden Kreisprozesses. Die vergleichende Auswertung der Resultate der beiden Methoden führte u. a. zu der Schlußfolgerung, daß der kinetische Faktor (Aktivierungsfaktor) der chemischen Adsorption (Austauschreaktion) mit dem „aktiven Bruchteil" der Oberfläche (d. h. dem Verhältnis $\frac{z}{X}$, wo z = Zahl der Aktivstellen, X = Zahl der sämtlichen, für die betr. Oberflächenreaktion in Frage kommenden Gitterstellen der festen Oberfläche) gleich sein muß. Auch für die Entro-

pie und Enthalpie der Übergangsschicht wurden theoretische Formeln hergeleitet.

Die wichtigsten dieser thermodynamischen Zusammenhänge wurden in einigen Adsorptions- und Austauschsystemen untersucht, darunter auch in Systemen, die aus festen Metallen und Ionenlösungen bestanden. Die Übereinstimmung der theoretischen Ansätze mit den experimentellen Ergebnissen wurde im allgemeinen als befriedigend gefunden.

Die Vorstellungen des Verf.s wurden vom Standpunkte der *Gibbs*schen thermodynamischen Theorie der Grenzflächen diskutiert, und in diesem Zusammenhang wurde darauf hingewiesen, daß die neuen Erkenntnisse betreffend die thermodynamischen Eigenschaften der Übergangsschichten auch für eine allgemeine statistische Theorie der Oberflächenspannung und für die Erforschung mancher feineren Züge der Elektrodenprozesse von einiger Bedeutung sein dürften.

Schrifttum

1) *Imre, L.*, Kolloid-Z. **154**, 118 (1957), im folgenden zitiert als (III).

2) Die Ausführungen in (III) lassen die Tatsache erkennen, daß das Zustandekommen der Übergangsschicht (in den ersten Minuten des Oberflächenprozesses) *nicht* etwa in der Veränderung irgendwelcher Gitterkräfte begründet ist, sondern in der relativen Zunahme der Entweichungstendenz der adsorbierten (eingetauschten) Teilchen. Man konnte also von den Impulskoordinaten absehen und den *Liouville*schen Ansatz in Form einer partiellen Differentialgleichung ausdrücken, wobei nur die Raumkoordinaten als Parameter berücksichtigt wurden. So gelangte man zu Gl. [8a] in (III) und diese Gleichung ließ sich schon integrieren.

3) Der Verf. konnte vor einigen Jahren nachweisen [*Imre, L*, Kolloid-Z. **87**, 12 (1939)], daß die Gleichgewichtskonstante (K_0) *nicht* von der Gitterstruktur abhängt. In Selbstadsorptionssystemen läßt sich dieser experimentelle Befund auch theoretisch begründen, indem man die Adsorption-Desporption als eine besondere Art von Austauschreaktion auffaßt (wobei die entgegengesetzten Elementarakte räumlich getrennt sind, siehe *Imre, L.*, Trans. Farad. Soc. **33**, 571 (1937), und berücksichtigt, daß sich die Adsorption das Phasengleichgewicht nicht verändert. (Bei Abwesenheit von Überschüssen irgendwelcher Bestandteile des Gitters.) Siehe auch die Diskussion, weiter unten.

4) Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $K_0 \frac{z}{X} = K$; siehe Anm. 3.

5) *Imre, L.*, Z. phys. Chem. A. **153**, 261 (1931).

6) An der Oberfläche von feinpulverigen Kristallen ist der Wert von Δl verhältnismäßig groß; siehe *Imre, L.*, Z. phys. Chem. A. **177**, 409 (1936).

7) *Imre, L.*, Trans. Farad. Soc., l. c.

8) Die Angaben der Tabelle sind einer Arbeit von *G. Tóth* entnommen, der über die experimentellen Einzelheiten in seiner Dissertation berichten wird.

9) *Gibbs, J. W.*, Equilibrium of heterogeneous substances, siehe bei *Ostwald, W.*, Thermodynamische Studien (Leipzig 1892).

10) *Volmer, M.*, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939).

11) *Imre, L.*, Kolloid-Z. **106**, 39 (1944).

12) *Imre, L.* und *F. Sarusi*, Acta Bolyaiana, Cluj-Kolozsvár **1946**, p. 15; *Kopcsa, J.*, Dissertation (Debrecen 1958).

13) Der Gegensatz von Gl. [24] zu der bisherigen Auffassung ist doch nicht so scharf, wie es auf den ersten Anblick erscheinen mag. Wird nämlich die Verteilungskonstante $K \left(= C_0/\frac{z}{X}\right)$ als zum Teilchen (mit dem Radius r) gehörige „Löslichkeit" aufgefaßt, so deckt sich die Gl. [24] vollkommen mit dem *Thomson-Ostwald*schen Prinzip.

14) *Imre, L.* und *J. Nagy*, Kolloid-Z. **135**, 161 (1954).

15) Dieser Zahlenwert steht in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit der von *L. Imre* und *J. Nagy* (l. c.) aufgestellten Formel der Grenzflächenspannung:

$$\sigma_{BaSO_4} \approx 2{,}5 \cdot 10^4 \frac{(RT)^2}{E_L} \cdot \frac{d}{2M} \cdot \bar{x}$$

wenn für $\bar{x}$ ca. 1 Å eingesetzt wird. (Das zweite Glied der rechten Seite der entsprechenden Gl. [23] loc. cit. ist irrtümlich. Der Irrtum kam daher, daß die normale freie Enthalpie $(\mu_2)_0$ der gelösten Substanz damals unserer Aufmerksamkeit entgangen ist.)

16) *Imre, L.*, Kolloid-Z. **99**, 147 (1942).

17) *Stow, R. M.* und *J. W. T. Spinks*, Can. J. Chem. **33**, 938 (1955).

18) *Volmer, M.*, loc. cit., p. 29.

19) Die Daten dieser Tabelle 2 sind einer Arbeit von *J. Nagy* entnommen, der über die experimentellen Einzelheiten in seiner Dissertation berichten wird.

20) Dieses System wurde deshalb gewählt, weil über die Zahlenwerte von $D/\Delta l$ (zwecks Berechnung der spez. Geschwindigkeiten) in diesem System unmittelbare experimentelle Angaben vorliegen. (Vgl. *Mohar, G.*, Dissertation (Budapest 1940).

21) Diese Tabelle wurde nach Angaben von *B. Tóth* zusammengestellt, der über die experimentellen Einzelheiten ebenfalls in seiner Dissertation Bericht erstatten wird.

22) Siehe z. B. bei *Cassel, H.* in: Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 104 (1927).

Viskosität makromolekularer und kolloider Lösungen, ihre Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit

Von Leonid Andrussow (Paris)[1])

Mit 9 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 23. Juni 1958)

1. Einleitung

In vorangehenden Arbeiten (1) wurde die Änderung der Viskosität von Elektrolytlösungen mit Temperatur und Konzentration nach der Exponentenmethode behandelt. Unter Ausnutzung präziser Meßergebnisse konnte dabei das Konzentrationsverhalten selbst bei sehr temperaturempfindlichen Systemen einwandfrei festgelegt werden. Um ein Beispiel der Mannigfaltigkeit der Kurvenarten zu geben, sind in Abb. 1 die Lösungen von Ammonium- sowie Kaliumchlorid durch Kurven wahrer Konzentrationsexponenten veranschaulicht. Von Interesse erscheint der Übergang von negativer Konzentrationsabhängigkeit zu positiver.

Die Methodik der Aufstellung sowie Deutung von Reihenentwicklungen und Kurven für die Exponenten liegt bereits ausgearbeitet

[1]) Anschrift: Paris 9e – 82, Rue Blanche.

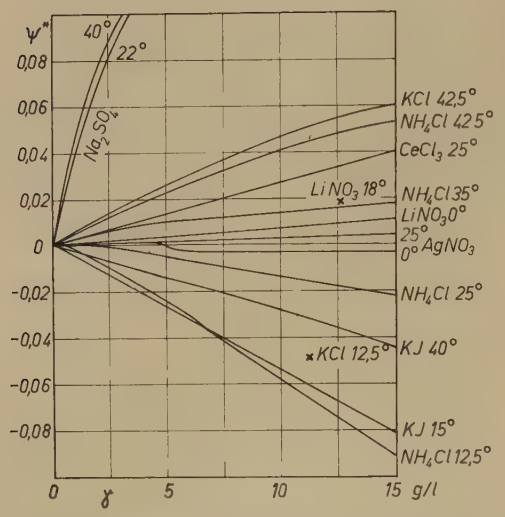


Abb. 1. Kurven wahrer Konzentrationsexponenten ψ^* der Viskosität wäßriger Elektrolytlösungen (*_* Einzelwerte). Die Konzentration ist in g/l und nicht in Molen ausgedrückt, dadurch ändert sich der Isothermenverlauf im Vergleich zu den früher gebrachten Darstellungen (1). Vermerkt sei noch, daß die Temperaturkonstanz der verwerteten Messungen $\pm$ 0,02°C betrug, was für die Berechnung temperaturempfindlicher Systeme von Vorteil ist

und durch viele Beispiele erläutert vor (1, 2, 3, 4, 5). Es sei nur kurz erinnert, daß die wahren Exponenten für einen jeweiligen Zustandspunkt die *Intensität* und die *Richtung* der Änderung einer Eigenschaft mit dem jeweiligen Argument wiedergeben. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η, beispielsweise, wird bei jeder Temperatur T gemäß $\frac{\eta + d\eta}{\eta} = \left(\frac{T + dT}{T}\right)^{n^*}$ durch den *wahren* Temperaturexponenten n^* gekennzeichnet, einer dimensionslosen Zahl, welche zu den *Absoluteigenschaften* der jeweiligen Stoffart oder Systems zugehört und daher, für eine Reihe von Temperaturen berechnet, eine wichtige Charakteristik der Viskosität und somit auch der Strukturänderung darstellt.

Die *mittleren* Exponenten sind insofern keine Absolutzahlen, als sie von der Wahl der Bezugstemperatur T_0 abhängen.

$$\eta = \eta_0 (T/T_0)^n .$$

Dieser Ansatz bewährt sich ausgezeichnet zur Berechnung von Viskositäten, falls die mittleren Exponenten n durch eine gesonderte, meistens sehr einfache Reihenentwicklung oder an Hand von Kurven festgelegt werden. Die Exponentenmethode zeichnet sich durch Exaktheit, Anschaulichkeit und vor allem Einheitlichkeit aus.

Die zum Vergleich gezeigten Silbernitrat-Lösungen weisen eine schwache und wenig temperaturabhängige Kurvenneigung auf. Die 0°C-Isotherme gibt ein Beispiel für kompliziertere Verhältnisse in der Nähe des Erstarrungspunktes; vor allem ist das Kreuzen der Abszisse charakteristisch. Während die Kurven für Kaliumjodid im Bereiche negativer Exponenten liegen, sind für Natriumsulfat verhältnismäßig starke positive Konzentrationsexponenten zu verzeichnen.

Als ein Beispiel für Viskositäts*minima* nicht wäßriger Systeme ist in Abb. 2 die Isotherme der wahren Konzentrationsexponenten für *Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff*-Lösungen bei 25°C veranschaulicht. Die auf Grund der Ergebnisse von *Jones* (16) berechneten Exponenten ψ^* erreichen ihren negativsten Wert von etwa $\psi^* = -0{,}035$ bei einer Konzentration $\gamma = 95$ g/kg oder 64 g/l; die dieser entsprechende Dichte beträgt $\varrho = 1{,}48$ g/cm³. Bei etwa 190 g/kg bzw. 133 g/l wird die Abszisse überschritten, d. h. ein *Minimum* der Viskosität erreicht. Von Interesse ist ferner, daß die wahren Konzentrationsexponenten der *Dichte* eine nahezu geradlinige Kurve ergeben. Beide Isothermen durchschneiden sich bei etwa $\gamma = 55$ g/kg und weisen auf ein flaches Minimum des Verhältnisses η/ϱ, d. h. der kinematischen Viskosität hin. Addiert man die absoluten Zahlenwerte der Exponenten für Viskosität

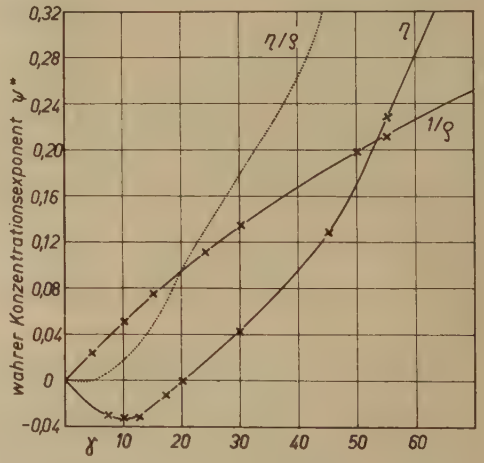


Abb. 2. Kurve wahrer Konzentrationsexponenten der dynamischen Viskositäten von Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen bei 25°C und diesbezügliche Exponentenkurve der Dichte sowie der kinematischen Viskosität $1/\eta$ (*_* Einzelwerte). Die Exponenten wurden auf Grund der Messungen von *Jones* (16) berechnet. Der wahre Konzentrationsexponent der kinematischen Viskosität η/ϱ ist gleich dem entsprechenden Exponenten der Viskosität η plus dem für das spezifische Volumen $1/\varrho$ (bzw. minus den Exponenten betreffend Dichte ϱ). Der Schnittpunkt der Exponentenkurven für Viskosität und für das spezifische Volumen entspricht übrigens dem Minimum des Produktes „$\eta \cdot \varrho$“ in $g^2\,cm^{-4}\,sec^{-1}$

und Dichte, so erhält man auf diese einfache Weise die Exponenten für die *kinematische* Viskosität.

Hinsichtlich makromolekularer Lösungen ist der Verlauf der Exponentenkurven im Gebiet niedriger Konzentrationen zumeist nicht so kompliziert. Auch hier üben mannigfaltige Faktoren ihren Einfluß auf die Gestaltung des Viskositätskoeffizienten η_γ bei gegebener Konzentration γ aus. Diese Faktoren sind verschieden temperaturabhängig, deshalb müssen jegliche Betrachtungen auf eine bestimmte Temperatur und darüber hinaus auf einen bestimmten Druck bezogen werden. Letzterer ist besonders oberhalb des Siedepunktes des flüssigen Mediums von Bedeutung.

Die mittels der Exponentenmethode durchgeführten zahlreichen Berechnungen lassen es als zweckmäßig erscheinen, die Systeme in Gruppen einzuteilen, bei denen der eine oder andere gemeinsame Einflußfaktor im Vordergrund steht. Neben Formgestaltung, Molekulargewicht, sowie Gesamtvolumen der gelösten oder suspendierten Teilchen ist ihre Flexibilität, Deformierbarkeit, sodann Solvatation usw. zu erwähnen. Bei hydrophilen Stoffen kommt noch elektrische Ladung, Ionisationsgrad, Anwesenheit verschiedener Salze, Säuren oder Alkalien hinzu.

Durch Zusatz von Salzen wird bekanntlich die Viskosität mancher Systeme stark beeinflußt, erhöht bzw. erniedrigt, wobei dieser Effekt einen ausgesprochen spezifischen Charakter aufweist. Hier sei das verschiedenartige Verhalten von Natrium- und Kaliumsalzen als Beispiel erwähnt; unterscheiden sich doch die Lösungen dieser Salze hinsichtlich der Konzentrations- sowie Temperaturabhängigkeit der Viskosität erheblich.

Wie bei den Transporteigenschaften von Gasen sowie Flüssigkeiten erörtert (2, 3, 4), geben die wahren Exponenten die Feinheiten der Auswirkung verschiedener Einflußfaktoren sowie das Auftreten von Unstetigkeitserscheinungen einwandfrei wieder. Bei der Berechnung des wahren Konzentrationsexponenten der Viskosität gemäß

$$\frac{\eta_{\gamma+d\gamma}}{\eta_\gamma} = \left(\frac{\gamma+d\gamma}{\gamma}\right)^{\psi^*} \qquad [1]$$

ist es gleich, ob man statt der Absolutviskositäten die relativen Werte einsetzt, mit η_0 als Viskosität des reinen Lösungsmittels, bei derselben Temperatur (und Druck): $\eta_{rel} = \eta_\gamma/\eta_0$, da η_0 im Nenner sowie im Zähler vorkommt.

Es wurde bereits in früheren Mitteilungen eingehend hervorgehoben, daß die Zahlenwerte der wahren Exponenten hinsichtlich der Temperatur n^*, des Druckes π^*, sowie der Konzentration ψ^* von der Wahl der Maßeinheiten unabhängig sind, sobald letztere sich unter sich nur durch einen *konstanten* Faktor unterscheiden, beispielsweise Grad Kelvin zu Grad Rankine, kg/cm³ zu lb/sq inch usw. Was die Konzentrationen betrifft, so sind sie am zweckmäßigsten durch Gramm je Kubikzentimeter oder je Liter Lösung, d. h. des Gesamtsystems, auszudrücken. Falls die Größe und Zusammensetzung der Teilchen sich nicht mit der Temperatur und Konzentration wesentlich ändern, können auch Betrachtungen über die molare Konzentration angestellt werden, unter Berücksichtigung der Grundmoleküle oder des Polymerisationsgrades.

Zur Berechnung der absoluten η sowie relativen η/η_0 Viskositäten eignen sich die sogenannten *mittleren* Konzentrationsexponenten ψ gemäß

$$\eta_\gamma = \eta_0 \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)^{\psi} \qquad [2]$$

mit

$$\psi_\gamma = \psi_0^* + a(\gamma-\gamma_0) + b(\gamma-\gamma_0)^2 + \cdots$$

Der Zusammenhang zwischen den mittleren und wahren Exponenten, letztere durch einen Stern gekennzeichnet, wurde an anderen Stellen genügend erörtert. Hier sei nur daran erinnert, daß besonders in komplizierten Fällen die Wahl der geeigneten Bezugskonzentrationen γ_0 zweckmäßig nach Vornahme einer Analyse des Kurvenverlaufes auf wahre Exponenten zu treffen ist.

Indessen können relative Viskositäten auch unmittelbar durch Reihenentwicklungen gemäß der allgemeinen Gl.

$$\eta/\eta_0 = 1 + a\gamma^{\frac{1}{n}} + b\gamma^{\frac{2}{n}} + c\gamma^{\frac{3}{n}} + \cdots \qquad [3]$$

als Funktion der Konzentration γ dargestellt werden, wobei n eine ganze positive Zahl ist. Am einfachsten gestalten sich die Berechnungen bei $n = 1$; jedoch werden im Falle von Elektrolytlösungen $n = 2$ und zuweilen $n = 3$ benutzt.

Für einige Gleichungen einfachster Art

$$\eta_\gamma/\eta_0 = 1 + a\gamma \qquad [4]$$

mit verschiedenen Werten des zweiten Termes: γ; $2{,}5\,\gamma$; $4\,\gamma$ und $10\,\gamma$ sind in Abb. 3 die ihnen entsprechenden Kurven *wahrer* Konzentrationsexponenten ψ^* aufgezeichnet. Einzelne Abschnitte dieser Kurven können

praktisch als nahezu geradlinig angesehen werden. Für die dem Ansatz $(1 + 10\,\gamma)$ gemäß Gl. [4] entsprechende Exponentenkurve ist das weniger der Fall. Jedoch weist die diesbezügliche Kurve der mittleren

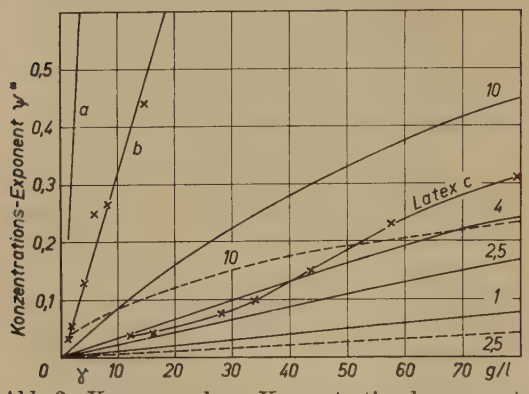


Abb. 3. Kurven wahrer Konzentrationskomponenten der Viskosität: a) Nitrozellulose „dünn" in Azeton, vgl. Abb. 8, Kurve 3; b) Polyamide ($M = 17750$) in Kresol, vgl. Abb. 7; c) Kautschuklatex in Wasser, nach *Staudinger* (18). Die mit 10, 4, 2,5 und 1 bezeichneten Kurven geben wahre Exponenten wieder, welche dem Viskositätsverlauf gemäß Gl. [5] entsprechen, z. B. $\eta_\gamma/\eta_0 = 1 + 4\gamma$. (*** Einzelwerte). ------ *mittlere* Exponenten ψ für $\gamma_0 = 0{,}010$ bzw. 0,001 (Kurven 10 bzw. 2,5)

Exponenten bezogen auf $\gamma_0 = 10$ g/l bereits eine weitgehende Geradlinigkeit auf, darüber hinaus ist ihr Neigungswinkel zu der Abszisse bedeutend kleiner. Die erwähnten beiden Eigenschaften bieten im allgemeinen gewisse Vorteile für Kurven mittlerer Konzentrationsabhängigkeit.

In Abb. 3 sind zum Vergleich einige Exponentenkurven makromolekularer Lösungen dargestellt, errechnet auf Grund von Viskositätsmessungen. Diese Kurven werden später näher erörtert. Hier sei zunächst hervorgehoben, daß sie unter einem viel größeren Neigungswinkel verlaufen im Vergleich zu den eben erwähnten Exponentenkurven. Da sie nahezu gerade Linien ergeben, können in diesem Falle die wahren Exponenten durch einfache Gleichungen gemäß

$$\psi^* = \psi_0^* + a\gamma \qquad [5]$$

oder einfach bei

$$\psi_0^* = 0 \quad \psi^* = a\gamma$$

festgelegt werden, zumindestens für nicht allzu große Konzentrationsbereiche. Für solche Systeme, die nahezu geradlinige *Exponenten*kurven ergeben, gelten gewiß Ansätze gemäß Gl. [4] nicht, vielmehr müssen Terme höherer Potenzen hinzugefügt werden.

Jeder wahren Exponentenkurve entspricht eine beliebige Anzahl mittlerer Exponentenkurven, je nach der Wahl der Bezugskonzentration γ_0. In Abb. 3 sind lediglich zwei von ihnen gestrichelt aufgezeichnet.

Da die Exponentenmethode die Veränderlichkeit der verschiedensten Eigenschaften reiner Stoffe sowie Gemische unter *einheitlichen* Gesichtspunkten erfaßt und diese in früheren Mitteilungen eingehend erörtert wurden, mögen obige einleitende Bemerkungen genügen. Hinzugefügt sei noch, daß besonders vom Standpunkt der Exponentenmethode einfache Koeffizienten von den zusammengesetzten eindeutig unterschieden werden müßten. Es erscheint auch nicht zweckmäßig, durch Einführung besonderer Symbole eine vorliegende Kompliziertheit zu verdecken. Deshalb wäre es von Vorteil, die kinematische Viskosität durch η/ϱ, die sogenannte relative Viskosität durch η_γ/η_0, sodann die relative Viskositätserhöhung durch

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0}$$

zu bezeichnen, unter Weglassung der früheren Symbole ν, η_{rel} und η_{sp}. Die Benennung „spezifische Viskosität" im letzten Falle erscheint in gewissem Grade irreführend, besonders im Hinblick auf die Bildung von Begriffen wie „spezifisches Gewicht", „spezifisches Volumen", „spezifische Wärme" usw.

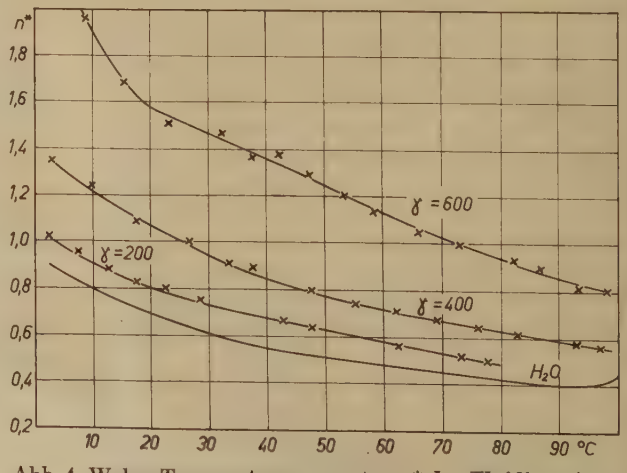


Abb. 4. Wahre Temperaturexponenten n^* der *Fluidität* $1/\eta$ von Wasser und Zucker-Lösungen (enthaltend 200, 400 bzw. 600 g/l Zucker) in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Falle von Viskosität ist ein negatives Vorzeichen bzw. eine spiegelbildliche Darstellung zugehörig [berechnet nach Viskositätsmessungen von *Hosking* (14)]

2. Zuckerlösungen

Obgleich die wäßrigen Lösungen von Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ nicht zu den eigentlichen makromolekularen Systemen gehören, sollen sie zuerst besprochen werden, zumal bei theoretischen Betrachtungen über Kolloidsysteme die Viskosität von Zuckerlösungen oft zum Vergleich herangezogen wurde. Trotz des verhältnismäßig geringen Molgewichtes von 345,2 mit 45 Atomen in einem Molekel nimmt Rohrzucker im gewissen Sinne einen mittleren Platz zwischen den bei verschiedenen Überlegungen angenommenen suspendierten kleinen harten Kugeln und dem Wassermolekel ein.

Die Viskosität der Zuckerlösungen wurde in einem großen Gebiet der Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Von Interesse ist die Konzentrationsabhängigkeit diesbezüglicher wahrer Temperaturexponenten, welche in Abb. 4 und 5 auf Grund von Messungen von *Hosking* (14) sowie von *Bingham* (7) an Hand von Kurven wahrer Temperaturexponenten der *Fluidität* festgelegt ist. Der Unterschied zur Viskosität liegt lediglich darin, daß die Exponenten ein positives Vorzeichen haben; zahlenmäßig sind sie aber die gleichen, wie im Falle von Viskosität.

Die untersten Kurven in Abb. 4 und 5 betreffen reines Wasser. Für sämtliche Flüssigkeiten ist der *unsymmetrische* Charakter der Temperaturexponenten-Kurven charakteristisch; bei Annäherung an die *Siede*temperatur ist ein flaches Minimum und sodann ein zunächst geringer Anstieg zu verzeichnen. Das Anwachsen der Exponentenwerte in der Nähe des *Gefrier*punktes des Wassers, berechnet hier auf Grund der Messungen von *Bingham*, hat, wie ersichtlich, einen andersartigen Charakter.

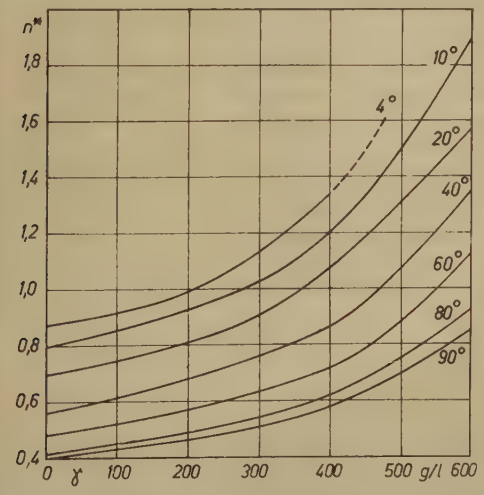


Abb. 5. Isothermen wahrer *Temperatur*exponenten der Fluidität n^* wäßriger Zuckerlösungen (vgl. Abb. 4).

Je höher die Rohrzuckerkonzentration, um so größer sind die wahren Temperaturexponenten. Bei der höchsten gemessenen Konzentration von 600 g/l beginnt das scharfe Ansteigen der Temperaturexponenten bereits unterhalb von 18 °C.

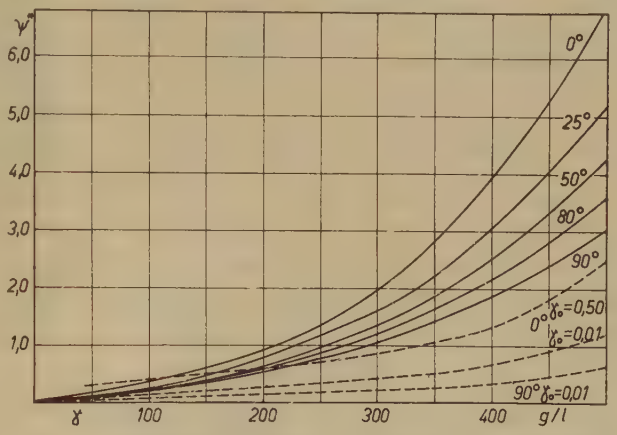


Abb. 6. Isothermen wahrer und mittlerer *Konzentrations*exponenten der Viskosität von Zuckerlösungen

Die Abhängigkeit der wahren Temperaturexponenten der Fluidität von der *Konzentration* ist in Abb. 5 durch eine Isothermenschar veranschaulicht. In Tab. 1 findet man die *Konzentrations*exponenten, wahre sowie mittlere, für verschiedene Zuckerlösungen bei 0°, 25°, 50°, 75° und 90 °C zusammengestellt. Die mittlere Konzentrationsabhängigkeit wurde unter Zugrundelegung von Bezugskonzentrationen $\gamma_0 = 0{,}01$ sowie $\gamma_0 = 0{,}10$, also 10 bzw. 100 g Zucker je Liter Lösung berechnet.

Ein Teil der Tabellenwerte wurde in Abb. 6 kurvenmäßig dargestellt, vor allem um die Zusammenhänge zwischen den wahren und den mittleren Exponenten zu veranschaulichen. Je kleiner die gewählte Bezugskonzentration γ_0, um so geringer die Kurvenneigung zu der Abszisse. Für 0°C sind drei Isothermen, für 90 °C eine gebracht. Die übrigen Isothermen sind als dazwischen liegend zu betrachten.

Aus dem Obenerwähnten ist zu ersehen, daß sowohl die Konzentrations- als auch die Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet werden

kann. Hinzugefügt sei noch, daß jede Kurve durch eine geeignete Reihenentwicklung zahlenmäßig festgelegt werden kann.

Hierfür sollen zwei Beispiele betreffend den mittleren Konzentrationsexponenten der Viskosität von Zuckerlösungen angeführt werden:

$$\eta_\gamma = 0{,}911\,(\gamma/0{,}01)^{\psi}\ \text{cP}$$

und

$$\psi = 0{,}049 + 0{,}56(\gamma - 0{,}01) + 1{,}32(\gamma - 0{,}01)^2$$

für 25°C und

$$\gamma_0 = 0{,}01,\ \text{d. h. } 10\ \text{g/l}; \qquad [6]$$

$$\Psi = 0{,}332 + 0{,}9(\gamma - 0{,}1) + 3{,}5(\gamma - 0{,}1)^2$$

und

$$\eta_\gamma = 0{,}555(\gamma/0{,}1)\ \text{cP}$$

für 50°C und

$$\gamma = 0{,}10 \quad \text{oder} \quad 100\ \text{g/l} \qquad [7]$$

gültig von $\gamma = 0{,}07$ bis 0,60. Weitere Reihenentwicklungen werden bei Besprechungen anderer Systeme erörtert.

Allgemein sei hervorgehoben, daß, je niedriger die Temperatur, um so größer die Veränderung verschiedener Exponenten; ferner, daß im Vergleich zu den wahren Exponenten die mittleren sich nicht so feinfühlig den verschiedenen Einflußfaktoren anpassen. Vergleicht man die Isothermen wahrer sowie mittlerer Exponenten, so weichen sie um so mehr voneinander ab, je niedrigere Bezugskonzentration γ_0 zugrunde liegt.

Tabelle 1

Viskosität von Zuckerlösungen

a) Wahre Konzentrationsexponenten ψ^*

°C	g/l 2,5	50	75	150	300	500
0°	0,0767	0,129	0,251	0,611	1,995	6,850
25	0,0633	0,110	0,218	0,514	1,60	5,27
50	0,0609	0,102	0,170	0,460	1,33	4,26
75	0,0600	0,0935	0,162	0,392	1,17	3,57
90	0,0538	0,0848	0,157	0,391	1,10	3,23

b) Mittlere Konzentrationsexponenten ψ bei $\gamma_0 = 10$ g/l.

°C	g/l 25	50	100	200	400	600
0°	0,05369	0,0767	0,129	0,241	0,569	1,190
25	0,04437	0,0633	0,1098	0,204	0,467	0,947
50	0,04175	0,0610	0,1002	0,184	0,401	0,788
75	0,0407	0,0600	0,0935	0,162	0,352	0,677
90	0,0377	0,0538	0,0848	0,157	0,334	0,629

c) Mittlere Konzentrationsexponenten ψ bei $\gamma_0 = 100$ g/l.

°C	g/l 50	100	200	400	600
0°	0,251	0,410	0,611	1,304	2,550
50	0,170	0,332	0,458	0,910	1,68
90	0,157	0,275	0,392	0,745	1,65

3. Makromoleküle

Die Konzentrationsabhängigkeit makromolekularer Lösungen wird von zahlreichen Faktoren beeinflußt und kann in charakteristischer Weise durch Kurven wahrer Exponenten veranschaulicht werden. Zunächst sei der Einfluß des Molgewichtes bzw. des Polymerisationsgrades zu erwähnen. In Abb. 7 sind diesbezügliche Kurven dargestellt, berechnet gemäß Viskositätsmessungen von Polyamidlösungen in Kresol bei 20°C von *Batzer* und *Moschle* (6). Es handelt sich um verschiedene Fraktionen von Mischpolyamiden, deren mittleres Molgewicht aus osmotischen Druckmessungen abgeschätzt wurde.

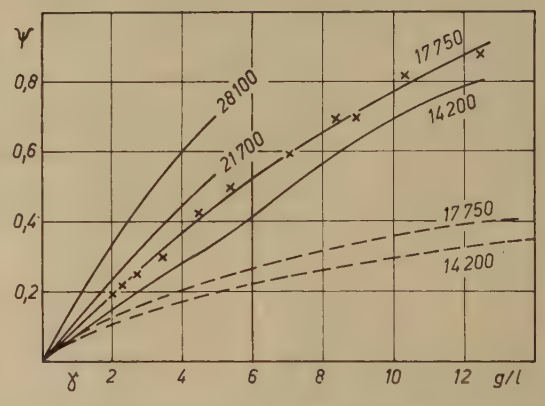


Abb. 7. Viskosität von Polyamidlösungen in Kresol, ——— wahre und – – – – – mittlere Konzentrationsexponenten (Bezugskonzentration $\gamma_0 = 0{,}001$ g/cm^{-3}). Gemäß (6)

Wie ersichtlich, kann die Konzentrationsabhängigkeit durch eine Kurvenschar dargestellt werden, welche in erster Näherung ausgehend aus dem Nullpunkt des Koordinatensystems anzunehmen ist. An sich wäre es zu erwarten, daß genauere Messungen im Gebiete sehr niedriger Konzentrationen manche Abweichungen von dieser Annahme bringen werden. Dessen ungeachtet kann aus dem Neigungswinkel dieser Isothermen auf das Molekulargewicht M schätzungsweise geschlossen werden.

So verhalten sich beispielsweise bei einer Konzentration von 5 g/l die Ordinaten wie

	7,1	2,5	4,5	3,6
oder wie	1,8	1,223	1,0	0,80

woraus

$$M = 28{,}050 \quad 21720 \quad 17750 \quad 14200$$

sich ergeben, falls man das Molgewicht der dritten Fraktion zugrunde legt. Die erhaltenen Zahlenwerte entsprechen ungefähr denjenigen, welche gemäß osmotischen Messungen ermittelt wurden: 32000, 21600 und 17750; Meßangaben für die vierte Fraktion fehlen. Die

Übereinstimmung muß als zufriedenstellend angesehen werden, zumal für die ersten hochmakromolekularen Fraktionen nur wenige Meßdaten vorliegen.

Eine ähnliche Methode zur Abschätzung von Molgewichten läßt sich, vielfach sogar mit größerer Sicherheit, an Hand von Kurven *mittlerer* Konzentrationsabhängigkeit vornehmen. Zwei diesbezügliche Kurven, berechnet für eine Bezugskonzentration $\gamma_0 = 0{,}001$, sind der Abb. 7 beigefügt. Vermerkt sei noch, daß die vergleichenden Viskositätsmessungen naturgemäß in ein und denselben Lösungsmitteln unter Einhaltung einer *konstanten* Temperatur ausgeführt werden müssen.

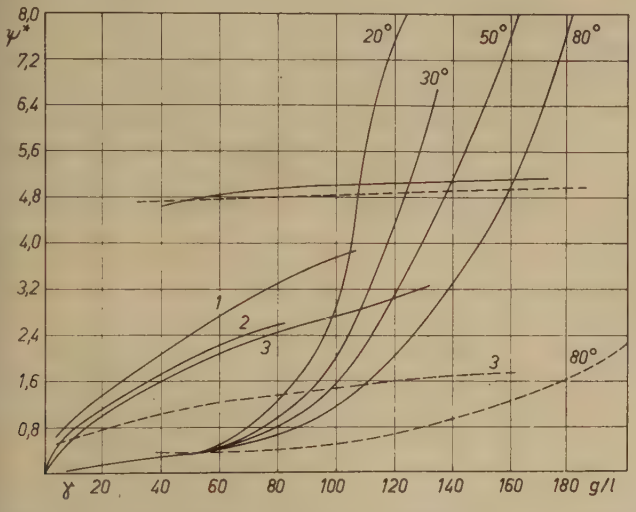


Abb. 8. Kurven wahrer ——— und mittlerer – – – – Konzentrationsexponenten: obere für Polyisobutylen in Kresol gemäß (9); sodann für Nitrozellulose „dünn" 1. in Butylalkohol, 2. in Glykolmonoaethylaether und 3. in Azeton (rein). ——— Isothermen 20°, 30°, 50° und 80° C von Natriumoleat-Lösungen in Wasser. Die Bezugskonzentrationen sind gewählt (von oben nach unten) bei $\gamma_0 = 50$, 10 und 50 g/l, wie es übrigens aus dem Durchkreuzen der entsprechenden Kurven ersichtlich

Was die *Natur* des *Lösungsmittels* betrifft, so unterscheiden sich beispielsweise die Lösungen von Nitrozellulose „dünn" in Butylazetat und Glykolmonoäthyläther recht erheblich voneinander: im letzten Falle sind die wahren Konzentrationsexponenten beträchtlich niedriger, was aus den Berechnungen nach den Viskositätsdaten von *Fikentscher* (13) sich ergab. In Azeton war die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität am geringsten, wie aus Abb. 8 ersichtlich.

Als Beispiel für ein zur *Gelbildung* neigendes System sind in derselben Abbildung Isothermen wäßriger Lösungen von *Natriumoleat* bei 20°, 30°, 50° und 80°C dargestellt. Solche Systeme sind durch einen steilen Anstieg der Kurven wahrer Konzentrationsexponenten ausgezeichnet, wobei der Kurvenanstieg sich bei höheren Temperaturen auf charakteristische Weise verschiebt, d. h. die Gelbildung später ansetzt. Diesbezügliche Berechnungen wurden nach den Viskositätsmessungen von *Weichherz* (22) durchgeführt.

Im Falle von Nitrozellulose ist der Verlauf der Exponentenkurven gänzlich verschieden. Noch mehr ist es aus den Kurven hinsichtlich der Lösungen von sehr hoch molekularer Polyisobutylen mit $M = 370\,000$ zu ersehen: die Exponentenkurve steigt nur ganz unwesentlich an. Insbesondere verläuft die Kurve mittlerer Exponenten nahezu horizontal (vgl. Abb. 8).

Im Gebiete sehr niedriger Temperaturen muß unterhalb $\gamma = 0{,}02$ mit einem scharfen Abfall der Exponenten gerechnet werden. Es sei hinzugefügt, daß die Viskositätslösungen von Polyisobutylen verhältnismäßig große Streuungen aufweisen. Deshalb wurden neben den mit einem Kugelfall-Viskosimeter erhaltenen Ergebnissen auch diejenige mit „Kegel- und Platte-Viskosimeter" verwertet; [vgl. *Devitt* und Mitarb. (6)].

Die Kurve mittlerer Konzentrationsexponenten in Abb. 8 für Polyisobutylen wurde unter Annahme einer Bezugskonzentration von $\gamma_0 = 50$ g/l und $\eta_{\gamma_0} = 5860$ centipoise berechnet. Die ausgeglichene Kurve wahrer Exponenten verläuft in der Nähe; in diesem Fall sind bedeutend größere Streuungen zu verzeichnen.

4. Volumenkonzentration, hydrodynamische Berechnungen

Wie bereits erwähnt, bietet die Gewichtskonzentration γ bezogen auf Volumeneinheit eine zweckmäßigere Festlegung der Konzentrationsabhängigkeit als die Volumenkonzentration φ. Kann doch letztere in vielen Fällen nur sehr ungefähr abgeschätzt werden, zumal die Solvatation sowie die Volumenkontraktion beim Inlösunggehen mit der Temperatur als auch mit der Konzentration variieren und meistens nicht gemessen werden können.

Trotz dieses Umstandes wurde die Volumenkonzentration bevorzugt als Argument gewählt und die relative Viskosität beispielsweise durch folgende Reihenentwicklungen dargestellt:

$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\varphi + 7{,}349\varphi^2$ nach *Vand* (20). [8]

$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\varphi + 8\varphi^2 + 40\varphi^3$ nach *Eirich* (12). [9]

$\eta/\eta_0 = (1 + 2{,}5\varphi)\,(1 + k\gamma^2)$ gemäß *Dumanski* (10) [10]

mit einer Stoffkonstante k und γ = Konzentration in g je cm³.

In diesen Gleichungen wird der Ansatz „$1 + 2{,}5\,\varphi$" als etwas grundlegend Feststehendes verwertet. Indessen geht bereits aus der Aufstellungsmethodik solcher Reihenentwicklungen hervor, daß es unzweckmäßig ist, sich von vorneherein auf einen unveränderlichen Term, in diesem Falle $2{,}5\,\varphi$, festzulegen. Hierdurch wird die einwandfreie Ermittlung übriger Terme erschwert. Ferner muß stets berücksichtigt werden, daß jedesmal, wenn ein neuer Term hinzugefügt wird, die vorhergehenden etwas beeinflußt werden können.

Was den Ansatz „$1 + 2{,}5\,\varphi$" gemäß *Einstein* (11) betrifft, so handelt es sich hier lediglich um *ungefähre* hydrodynamische Schätzungen unter Zugrundelegung spezieller sehr vereinfachter Modellvorstellungen: starre Kugeln, welche gegenüber den Teilchen des Flüssigkeitsmediums groß sind, letzteres als Kontinuum gedacht, jedoch anhaftend an die Kugeln; große Verdünnung, also keine Wechselwirkung zwischen den Kugeln; Trägheitseinflüsse vernachlässigbar, was nur für langsame Strömungen und nicht große Dichteunterschiede ungefähr zutreffen könnte.

Die hydrodynamischen Überlegungen von *Einstein* (11) ergaben zunächst (1906) einen sehr einfachen Ansatz.

$$\eta/\eta_0 = 1 + \varphi \qquad [11]$$

und führten u. a. zu folgenden Schlußfolgerungen: „Ein Gramm in Wasser gelöster Zucker hat also auf den Reibungskoeffizienten denselben Einfluß wie kleine suspendierte Kugeln vom Gesamtvolumen 2,45 cm³. ... Ein Gramm Zucker nimmt ein Volumen von 0,63 cm³ an, so daß ungefähr das dreifache Wasservolumen an Zuckermolekeln gekettet ist."

Veranlaßt durch briefliche Einwände von *Bacelin* bzw. *Perrin* wurden diesbezügliche Berechnungen nachgeprüft (1911) und der Zahlenfaktor von 1,0 auf 2,5 erhöht.

Taylor (19) hat ähnliche hydrodynamische Schätzungen statt mit starren Kugeln mit *flüssigen* suspendierten Teilchen durchgeführt und kam zu

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\,\frac{\eta' + 0{,}4\eta_0}{\eta' + \eta_0}\,\varphi\,, \qquad [12]$$

in welcher η' Viskosität der suspendierten Flüssigkeitskugeln und η_0 die des Mediums bedeuten. Bei $\eta' = \eta_0$ ergibt sich die Gleichung

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\,(1{,}4/2)\varphi = 1 + 1{,}75\varphi. \qquad [13]$$

Im Falle von *Gas*suspensionen könnte die Viskosität der Gasphase vernachlässigt werden, zumal es sich hier um ungefähre Überschlagsrechnungen handelt; sodann resultiert

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5 \cdot 0{,}4 \cdot \frac{\eta'}{\eta'}\varphi = 1 + \varphi. \qquad [14]$$

Es sei noch vermerkt, daß *Jeffery* (15) für elliptische Rotationskörper die Gleichung

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\,\frac{1{,}15f}{\pi \ln 2f}\,\varphi \qquad [15]$$

vorschlug, in welcher f das Verhältnis der großen Achse zu der kleinen des Ellipsoides bedeutet. Beim großen f erreicht der zweite Term ein Minimum von $2{,}0\,\varphi$. Gemäß [15] soll der Viskositätsanstieg im Falle von Kugeln am größten sein.

Die experimentelle Nachprüfung an Systemen mit harten suspendierten Kugeln bestätigte keinesfalls die verhältnismäßig einfachen Ansätze hydrodynamischer Überlegungen.

Es muß vielmehr auf eine Mannigfaltigkeit von Einzelfaktoren geschlossen werden. So führte *Vand* (20) Viskositätsmessungen von Flüssigkeiten mit in ihnen suspendierten feinen Glaskugeln aus. Als Medium wurde eine Lösung bestehend aus 82% Zink-Jodid, 12% Wasser und 6% Glyzerin benutzt. Es ergab sich eine bedeutend kompliziertere Konzentrationsabhängigkeit; beispielsweise wurde für eine Versuchsreihe folgende Reihenentwicklung ermittelt:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\varphi + 7{,}7\varphi^2 + 16{,}2\varphi^3, \qquad [16]$$

wiederum mit dem „obligatorischen" Term „$2{,}5\varphi$". Dieselben Meßergebnisse lassen sich gemäß der Exponentenmethode durch [17] für die *mittlere* Konzentrationsabhängigkeit festlegen, wobei als Bezugskonzentration 100 cm³/l gewählt wurde, mit dem zugehörigen Viskositätswert von $\eta_{\varphi_0} = 1{,}342$ cP als den experimentellen Wert:

$$\eta_\varphi = 1{,}342\left(\frac{\varphi}{100}\right)^\psi \qquad [17]$$

mit

$$\psi = 0{,}342 + 2{,}23(\varphi - 100)\,10^{-3} + 2{,}80(\varphi - 100)^2 10^{-6} + 1{,}6\,(\varphi - 100)^3\,10^{-9}.$$

Dieser Reihenentwicklung entspricht die gestrichelte Kurve in Abb. 9. Die *wahren* Exponenten lassen sich durch die Reihenentwicklung

$$\psi^* = 2{,}23\,10^{-3}\varphi + 0{,}89\,10^{-5}\varphi^2 + 0{,}30\,10^{-7}\varphi^3 \qquad [18]$$

darstellen. Bis zu einer Konzentration von etwa 100 cm³/l kann ein geradliniger Verlauf angenommen werden, welcher dem sehr einfachen Ansatz folgt:

$$\psi^* = 0{,}342\,10^{-3}\varphi. \qquad [19]$$

Die Reihenentwicklungen [17] und [18] können bis zu $\varphi = 350$ cm³/l benutzt werden. Bei höheren Konzentrationen sind große Meßstreuungen sowie verschiedene Komplikationen zu verzeichnen. Hierzu sei erwähnt, daß die Viskosität beträchtlich, zuweilen bis auf das 2,7-fache, anstieg, unmittelbar nachdem die kleinen Kugeln gerüttelt wurden ("after air stirring").

Eine andere Meßreihe mit Glaskugelsuspensionen wurde von *Vand* durch eine Zahlenreihe der *kinematischen* Viskositäten in Stokes wiedergegeben. Bekanntlich (3, 5) lassen sich auch in diesem Fall die wahren sowie mittleren Exponenten berechnen. Die punktierte Kurve in Abb. 9 stellt eben diese wahren Konzentrationsexponenten der kinematischen Viskosität dar. Im übrigen führen die unmittelbar aus den *Ausflußzeiten* (in Sekunden) berechneten Konzentrationsexponenten zu den gleichen Ergebnissen. Jedoch bei Konzentrationen unterhalb 40 cm³/l traten in diesem Falle Abweichungen gegenüber denen aus den kinematischen Viskositäten gewonnenen auf, da die Ausflußzeiten hier nicht genügend groß waren. Vgl. hierzu die Ausführungen betreffend Viskosität von Ölen in (3).

Bei ähnlichen Untersuchungen von *Eirich* und Mitarb. (12) wurden feine Kugeln bis zu $8{,}10^{-3}$ cm Durchmesser in konzentrierten Quecksilbernitratlösungen suspendiert. Je nach den Bedingungen wurden Viskositäts-

Konzentrationskurven von recht verschiedenem Verlauf erhalten. Sie liefen zwar in Richtung des Nullpunktes des Koordinatensystems zusammen; aber auch hier, wie bei anderen untersuchten Systemen, kann von einer Bevorzugung des Zahlenfaktors „2,5" für den zweiten Term der Reihenentwicklungen nicht gesprochen werden. In manchen Fällen wird dieser Wert sogar beträchtlich unterschritten, meistens werden bedeutend höhere Werte erhalten. Hierzu seien noch Viskositätsmessungen an Suspensionen von *Williams* (23) (Glaskugeln) sowie *Ward* (21) (Methylacrylatkugeln) zu erwähnen.

Auch die zahlreichen Berechnungen verschiedenster Systeme mit der Exponentenmethode ergaben, daß selbst im Bereich kleiner Konzentrationen für den Zahlenfaktor des zweiten Termes sehr variable Werte einzusetzen sind (vgl. hierzu Abb. 3 und 9). Übrigens wurden bereits Reihenentwicklungen vorgeschlagen, in welchen der Zahlenwert 2,5 bedeutend überschritten wird. Als Beispiel sei die Gleichung

$$\eta/\eta_0 = 1 + 4{,}5\varphi + 12\varphi^2 + 25\varphi^3 \qquad [20]$$

von *Kunitz* (17) angeführt. Vermerkt sei noch, daß die Abweichung vom „theoretischen $2{,}5\varphi$-Wert" mancherseits als ein beträchtlicher Mangel empfunden wurde.

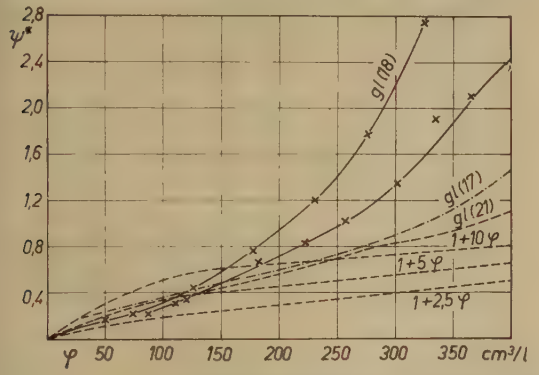


Abb. 9. ——— Wahre Konzentrationsexponenten der Viskosität berechnet nach experimentellen Befunden von *Vand* (20) an Kugelsuspension. Die obere Kurve hat praktisch denselben Verlauf wie gemäß [18]. Die zweite Kurve betrifft die kinetische Viskosität η/ϱ; . . . . . mittlere Exponente gemäß [17]. – – – – – Wahre Exponente, welche den Viskositäten gemäß [4a] $\eta/\eta_0 = 1 + a\varphi$ mit $a = 10$, 5 bzw. 2,5 zustehen; außerdem die (nur teilweise wiedergegebene) der Gl. [21] $\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\varphi + 7{,}17\varphi^2$ entsprechende Kurve. – Die obere Kurve kann mittels [18] bis etwa 400 cm³/l weitergeführt werden. Die „mittlere Exponentenkurve" verläuft von 100 bis 250 cm³/l in der Nähe der „wahren", welche der Gl. [21] entspricht

Im Gebiete kleinster Konzentrationen ist die Viskosität von makromolekularen und kolloidalen Lösungen noch nicht mit der notwendigen hohen Präzision gemessen worden, wie im Falle von Elektrolytlösungen [vgl. (1)]. Besonders bei Temperaturen in der Nähe des Erstarrungspunktes des flüssigen Mediums muß mit manchen Verwicklungen gerechnet werden.

Jedenfalls kann, gestützt auf bereits vorliegendes experimentelles Material, gefolgert werden, daß die oben angeführten an spezielle Modellvorstellungen geknüpften hydrodynamischen Berechnungen nicht als Grundlage einer mathematischen Festlegung der Konzentrationsabhängigkeit reeller Systeme dienen können. Der Einfluß von Temperatur hat sich in den meisten Fällen als beträchtlich herausgestellt, worauf das komplizierte Verhalten einer Anzahl eingehend untersuchter Systeme hinweist. Und gerade die Temperatureinflüsse wurden bei den hydrodynamischen Modellberechnungen gar nicht berücksichtigt. Ferner muß angenommen werden, daß der Dispersionsgrad, verbunden mit einer Vermehrung der Gesamtoberfläche, selbst bei geringer Konzentration der suspendierten oder gelösten Teilchen von erheblicher Bedeutung sein kann. Es ist auch zu erwarten, daß die Viskosität mancher makromolekularer Lösungen sich in ähnlich komplizierter Weise verhält, wie es bei den Elektrolytlösungen erwiesen ist.

Obgleich bei sehr kleinen Konzentrationen die gegenseitige Einwirkung der suspendierten Teilchen aufeinander unberücksichtigt bleiben kann, bleiben doch die komplizierten Beziehungen zu den Molekeln des flüssigen Mediums bestehen. Vor allem muß die innere *Struktur* des Mediums und seine Veränderlichkeit bei tieferen Temperaturen erwähnt werden.

Hervorgehoben sei noch, daß es sich bei den dynamischen Gleichungen sowie Reihenentwicklungen gemäß Gl. [8] bis [16] sowie Gl. [21] stets um die *mittlere* Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität handelt. Dagegen gebührt der *wahren* Abhängigkeit als der *unmittelbaren* absoluten Eigenschaft des Stoffes bzw. Systems im gegebenen Zustandspunkt das besondere Interesse. Wie bereits erörtert, erscheint es vielfach zweckmäßig, auf Grund des Kurvenverlaufes wahrer Exponenten eine Wahl der Bezugskonzentration für die mittleren Reihenentwicklungen vorzunehmen.

Die in Abb. 3 dargestellten und bereits besprochenen Kurven wahrer Konzentrationsexponenten gelten auch, wenn Volumenkonzentrationen φ als Argument gewählt werden. Obgleich diese Kurven zu der Abszisse etwas gekrümmt sind, insbesondere bei Berücksichtigung des Gesamtverlaufes, so können Einzelabschnitte in erster Näherung als gerade Linien betrachtet werden, selbst bei größeren a-Werten, bei welchen die Krümmungen am deutlichsten hervortreten. Wie aus derselben Abb. 3 ersichtlich, weichen die Kurven mittlerer Exponenten viel weniger vom geradlinigen Verlauf ab, wenn man

von sehr geringen Konzentrationen absieht und die Lage der gewählten Bezugskonzentrationen in Betracht zieht.

Vermerkt sei noch, daß, falls die Konzentrationen in g je Volumeneinheit einerseits und diejenigen in cm^3 je Volumeneinheit andererseits im *konstanten* Verhältnis zueinander stehen (was oft mehr oder weniger zutrifft), die Berechnung wahrer Konzentrationsexponenten zu denselben Werten führt, bezogen, gewiß, auf einen Zustandspunkt, welcher durch eine bestimmte Konzentration und Temperatur (sowie Druck) festgelegt ist. In Abb. 9 sind einige Kurven wahrer Konzentrationsexponenten aufgezeichnet, welche dem Viskositätsablauf nach den Ansätzen „$1 \times 2{,}5\,\varphi$“, „$1 + 5\,\varphi$“ und „$1 + 10\,\varphi$“ entsprechen. Im Vergleich hierzu sind die experimentellen Kurven von anderem Charakter. Da, wie bereits erwähnt, die Volumenverhältnisse bei den gelösten Teilchen nur in seltenen Fällen einigermaßen sicher abgeschätzt werden können, soll bei der Weiterführung dieser systematischen Untersuchung die *Gewichts*konzentration bevorzugt werden.

Zusammenfassung

Zahlreiche Einflußfaktoren können mittels der Methode, welche die Intensitäten der Viskositätsänderung mit der Temperatur sowie Konzentration wiedergibt, auf einheitliche und genaue Art mathematisch festgelegt werden. Dieses wird bei Suspensionen, Kolloiden, makromolekularen und Elektrolytlösungen an Hand von Reihenentwicklungen und Kurven erörtert, unter Berücksichtigung des Polymerisationsgrades, der Natur des Lösungsmittels, von Sättigungserscheinungen, Gelbildung usw. Selbst bei Kugelsuspensionen versagen die an vereinfachte Modellvorstellungen geknüpften hydrodynamischen Schätzungen; diese kommen keinesfalls für reale Systeme in Frage. Auch widerspricht das Festhalten an dem Term mit „2.5“ den mathematischen Regeln für die Aufstellung einer einwandfreien Reihenentwicklung. – Durch ihre vielseitige Anwendbarkeit, Exaktheit und Einfachheit gewähren die Exponentendarstellungen neuartige Gesichtspunkte für systematische und phänomenologische Betrachtungen, was bereits aus einer umfangreichen Untersuchung hervorgeht.

Schrifttum

1) *Andrussow, L.*, Z. elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 608 (1958).
2) *Andrussow, L.*, Z. physik. Chem. **208**, 157 (1958).
3) *Andrussow, L.*, Erdöl u. Kohle **10**, 856 (1957); **11**, 629 (1958).
4) *Andrussow, L.*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 253 (1957).
5) *Andrussow, L.*, J. Chim. phys. **54**, 862 (1957).
6) *Batzer, H.* und *A. Moschle*, Makromol. Chem. **22**, 227 (1957).
7) *Bingham, E. C.* und *R. F. Jackson*, Sci. Pap. Bur. Stand. Nr. 298, **1917**.
8) *Bogue, R. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1764 (1921).
9) *Dewitt, T. W., H. Markovitz, F. J. Padden jun.* und *L. J. Zapas*, J. Coll. Sci. **10**, 174 (1955).
10) *Dumanskij, A. W.* und *B. K. Tarassow*, J. russ. fisik. Chem. Ges. **49**, 187 (1917).
11) *Einstein, A.*, Z. physik. Chem. **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
12) *Eirich, F., M. Bunzl* und *H. Margaretha*, Kolloid-Z. **74**, 176 (1936).
13) *Fikentscher, H.*, Zellulose-Chemie **3**, 58 (1932).
14) *Hosking, R.*, Philosoph. Mag. **49**, 274 (1900).
15) *Jeffery, G. B.*, Proc. Roy. Soc. (London) A. **102**, 161 (1923).
16) *Jones, W. J., T. Bowden, W. W. Varnold* und *W. H. Jones*, J. Phys. Colloid. Chem. **52**, 753 (1948).
17) *Kunitz, M.*, J. ges. Physiolog. **9**, 715 (1926).
18) *Staudinger, H.*, Organische Kolloidchemie, (Braunschweig 1950).
19) *Taylor, G. J.*, Proc. Roy. Soc. (London) A **138**, 41 (1932).
20) *Vand, V.*, J. phys. Colloid. Chem. **52**, 277 und 300 (1948).
21) *Ward, S. G.* und *R. L. Whitmore*, Brit. J. Appl. Phys. **1**, 286 (1950).
22) *Weichherz, J.* und *Hj. Saechtling*, Kolloid-Z. **60**, 298 (1932).
23) *Williams, P. S.*, J. Appl. Chem. **3**, 120 (1953).

From the Department of Chemistry, University of Utah (U. S. A.)

The Diffusion Analogy for Solvent Flow in Paper

By Arthur L. Ruoff), Denver L. Prince, J. Calvin Giddings and George H. Stewart*

With 13 figures in 15 details and 1 table

(Received May 18, 1959)

Introduction

A review of the experimental results of other investigators suggests that the flow of a solvent through a porous media, as in paper chromatograms, closely resembles the flow observed in diffusion (4, 7, 9, 10, 12). Even though the mechanism of flow is not expected to be random molecular movement of classical diffusion, the mathematics of diffusion does provide a readily available and understandable discipline for characterizing the flow of liquids in paper and for predicting flow rates for various geometries and concentration profiles (6). This mathematical discipline leads to a convenient framework for analyzing the various capillary and pore

*) Dept. of Mechanics and Materials, Cornell University, Ithaca, N. Y.

models which will lead to an understanding of the basic mechanism involved. As regards its usefulness in chromatography, this theory provides a quantitative description of the movement of developing liquids and a basis for analyzing the R_f values and zone definition (5). The movement of chromatographic zones are characterized by the R_f value which is given by

$$R_f = \frac{A_m}{A_s \alpha + A_m},$$

where A_m and A_s are the cross-sectional areas of mobile phase solvent and stationary phase solvent respectively, and α is the partition coefficient for solute molecules. The R_f value is not a constant, as usually assumed, since A_m varies along the strip. By evaluating the mobile phase concentration, which is proportional to A_m, as a function of the distance along the paper, the local R_f value can be obtained. The details of evaluating zone migration will be presented in another communication.

Numerous workers have reported that the movement of a solvent front in paper approximately obeys a parabolic equation for short vertical rises in linear strips of chromatographic paper and that the radial movement approaches a similar dependence after sufficient time. The fluxes encountered produce a characteristic S-shaped concentration distribution (1, 7). These reports of equations of a parabolic form resemble the results of a *Boltzmann* transformation of the diffusion equation (3, 6).

To determine the propriety of the diffusion analogy, we have measured flow rates and concentration profiles for various solvent-paper combinations with different geometries and boundary conditions and compared these with predictions based on the mathematics of diffusion.

Horizontal flow has been used in these experiments so as to be able to neglect the effects of external force fields. These will be the subject of a subsequent paper. We make no pretense that the molecular basis is a diffusion controlled process in the random molecular definition, admitting that it is diffusion by analogy.

Experimental Methods

General:

A small room was thermostated at 30.0° C and saturated with water vapor by means of circulating evaporators to prevent evaporation from samples during handling. The chromatographic chambers were sealed and the bottoms covered with solvent to provide maximum area for saturating the interior air. The solvent was warmed above the thermostat temperature and allowed to come to equilibrium prior to runs to insure saturation of the atmosphere. Sheets of solvent saturated paper were placed in the chambers to provide additional surface for the liquid.

The chambers used for horizontal flow were enclosed glass aquariums with a horizontally placed aluminium screen for supporting the paper. All horizontal determinations had an initial one centimeter vertical rise from the solvent to the horizontal plane.

The chromatographic paper was dessicated over phosphorus pentoxide *in vacuo* for about 24 hours prior to use.

All runs were made such that the machine direction was the flow axis.

Presorption treatment:

An analysis of the absorption characteristics of each solvent-paper system was made as a function of time. This type of data is illustrated in fig. 1. It is evident that two separate processes are involved: 1. a fast surface adsorption of the order of 5% concentration,

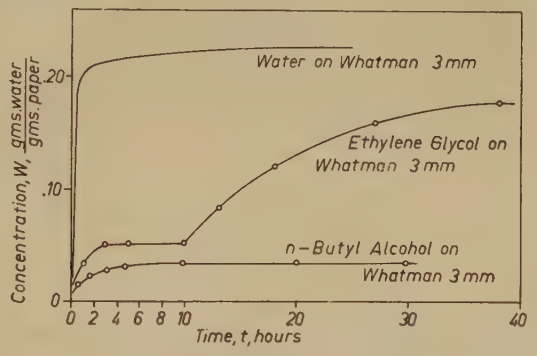


Fig. 1. Rate of adsorption data for various solvents on W 3MM

and 2. an absorption into the amorphous regions of the cellulose fibres to a concentration of the order of ten to fifteen percent. The second is rather slow with ethylene glycol and the two steps are somewhat separated on the graph (8). With *n*-butanol, the second step does not occur within the time period of the usual experimental chromatogram. The second step was accompanied by a noticeable swelling of the paper and weakening of the fibre structure, but had only a small influence on the flow characteristics. The initial surface adsorption had a profound effect on the flow rate and care was taken in all determinations to expose the dessicated paper to an atmosphere saturated with solvent vapor for a sufficient length of time to allow the first adsorption step to take place. The necessary times were determined from the adsorption curves.

Concentration curves:

In view of the change in the characteristics of a paper which has different exposure to vapor saturated atmospheres, a simple presorption rule was devised. Accordingly, a given series of concentration curves were considered to have the same degree of pretreatment when the sum of the time of presoaking in the saturated vapor plus one half of the running time was a constant for all experiments. This was set so that no paper had less than one hour of pretreatment.

At the end of a run the paper strip was quickly sectioned into one to four centimeter lengths and placed

in stoppered weighing bottles. The wet weights were determined on an analytical balance and after suitable dessication over phosphorous pentoxide the dry weights were ascertained. The concentrations were corrected for absorbed water before plotting.

Radial:

The wick systems used in some of the radial flow experiments are illustrated in fig. 2. The wick had a uniform one cm. width and either an eighteen or twenty cm. length. If solvent were to flow into a full circle rather than a semicircle, as used here, the same results would be obtained with a two cm. wick of the same length (11).

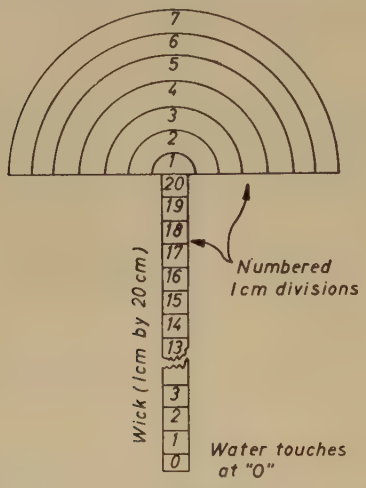


Fig. 2. Wick system

Twenty degree sectors were cut for other experiments in such a manner that the machine direction of the paper bisected the angle. The initial one centimeter vertical rise was maintained as in linear flow experiments. These experiments are, of course, equivalent to flow in a full circle with the source at a certain radius to be denoted by r.

Linear Flow

For systems such as a liquid flowing in paper where gravitational effects can be neglected, the driving force can be expressed as a concentration gradient and the proportionality factor, the diffusion coefficient D, is a function of the concentration, only.

Fick's second law, written in the form allowing D to be a function of concentration w (grams of solvent per gram of dry paper)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[D\,(w)\,\frac{\partial w}{\partial z}\right], \qquad [1]$$

was shown by *Boltzmann* to have a solution which would contain the concentration, w, as a function of a single variable, λ. The *Boltzmann* transformation is

$$\lambda = z/t^{1/2} = \varkappa^{1/2}\, y\,, \qquad [2]$$

where y is a reduced distance

$$y = z/z_f \qquad [3]$$

and z_f is the distance traveled by the solvent front.

Parabolic Flow

The diffusion equation predicts that the frontal movement (where the front represents a point of constant, if vanishing, concentration) will obey a parabolic law

$$z_f^2 = \varkappa\, t\,. \qquad [4]$$

Fig. 3 illustrates the test of this equation for three solvents (water, ethylene glycol, n-butanol) in *Whatman* 3 MM paper. The slopes of the curves are the $\varkappa$'s, the flow rate coefficients, which are predicted to be constant with time. The figure shows that over ranges of interest the results give a good approximation of the predicted straight line. Other workers have reported similar results (9, 10, 12). The perturbations from exact linearity can be accounted for in terms of solvent-paper interaction which in certain cases reflects changes in the structure of paper (8).

The variation from parabolic flow shown by n-butanol indicates the occurence of structural changes in the paper due to this solvent. Any such structural changes will reflect themselves in a non-constant D and a discrepancy from the parabolic law. No such discrepancies are observed in the case of ethylene glycol.

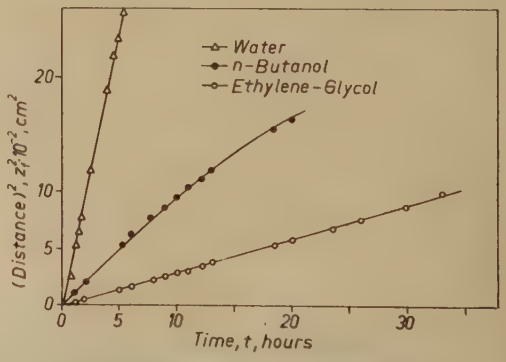


Fig. 3. Frontal movement of various solvents on W 3 MM as a parabolic function

Constancy of Concentration Curves

The *Boltzmann* transformation further predicts that the concentration at any specified fraction of the distance to the front, will remain constant with time. This predication leads us to expect a congruency of the concentration profiles for different periods of run when they are expressed in terms of the reduced distance y.

The concentration profiles for a water-W 3 MM system at different time intervals are plotted (fig. 4) as a composite, reduced-distance profile in fig. 5, showing the agreement with prediction. Similar results as obtained in fig. 5 for other systems indicate the general nature of the results.

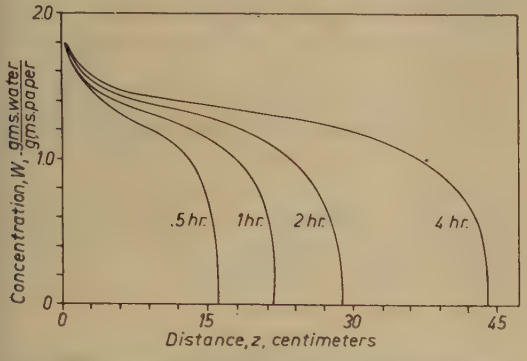


Fig. 4. Concentration profiles for W 3 MM systems at various time intervals

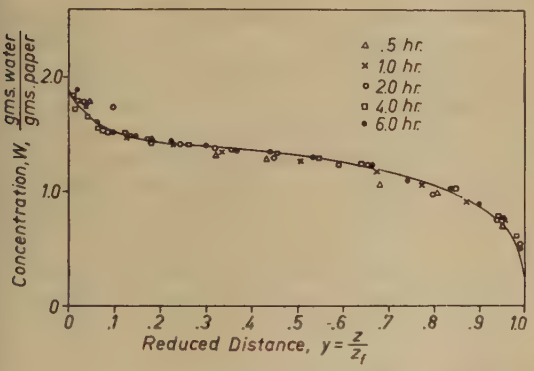


Fig. 5. Reduced concentration profile for a Water-W 3 MM system

This data gives strong confirmation of the applicability of the mathematics of diffusion. The similarities and differences between reduced concentration profiles for different systems reflect differences in the pore distributions for the different cases. This will be treated in a subsequent communication.

The Diffusion Coefficient as a Function of Concentration

The dependence of the diffusion coefficient on concentration can be determined from the concentration profile and the flow rate coefficient $\varkappa$. Differentiation of the equation for parabolic flow (equation [4]) and elimination of the variable t gives

$$\frac{\partial z_f}{\partial t} = \frac{\varkappa}{2\, z_f} \qquad [5]$$

and introducing the reduced distance and the results of the *Boltzmann* transformation

$$\frac{\partial z}{\partial t} = y\, \varkappa / 2\, z_f\,. \qquad [6]$$

The flux can be expressed as the rate of increase in weight beyond a given point.

$$q = \int_0^w \frac{\partial z}{\partial t}\, dw = \frac{\varkappa}{2\, z_f} \int_0^w y\, dw \qquad [7]$$

and the diffusion coefficient in terms of flux and gradient is

$$D = \frac{-q}{\partial w/\partial z} = \frac{-z f q}{\partial w/\partial y} = \frac{-1/2\, \varkappa \int_0^w y\, dw}{\partial w/\partial y}\,. \qquad [8]$$

The value of D is then obtained as a function of concentration from equation [8] and fig. 5 where the numerator contains the area of the curve lying below the line $w = w_y$ and the denominator is the slope of the con-

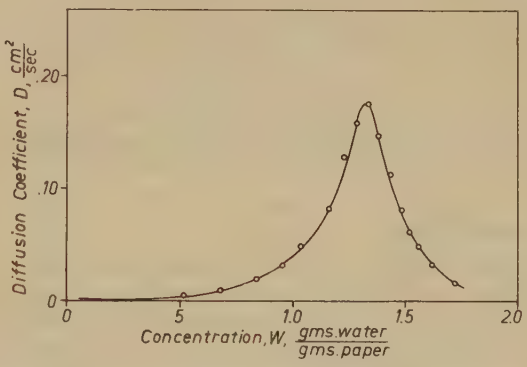


Fig. 6. Diffusion coefficient for a Water-W 3 MM system as a function of concentration

centration curve at the point where the line $w = w_y$ intersects the profile.

Graphical illustration of the dependence of the diffusion coefficient for several solvent paper systems are illustrated in fig. 6 and 7. It is evident that there is a characteristic D for each solvent-paper system and that there is a stronger dependence on the type of paper than on the solvent used. It appears that D could be expressed to a fair approximation as an analytic function of the form

$$D = \frac{D_0}{1 + \alpha\, w + \beta\, w^2} \qquad [9]$$

where the parameters of the equation would provide a method of cataloguing chromatographic systems.

The value of D obtained here for linear flow were used in the following section for numerical calculation of the flow in radial geometries.

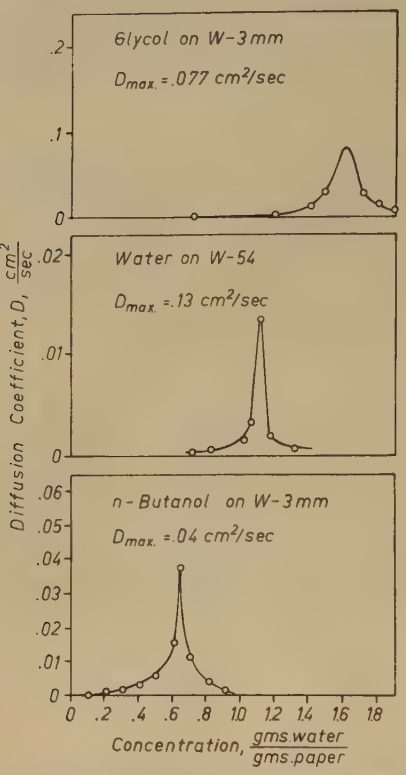


Fig. 7. Diffusion coefficient for various systems as a function of concentration

Radial Flow

Radial flow provides several interesting tests of the diffusion analogy. In a few cases the required boundary conditions are difficult to realize experimentally but appropriate approximations can give useful results and numerical methods provide further confirmation of the applicability of these mathematics.

Cases of radial flow are common in paper chromatographic procedures. The diffusion equation for radially symmetric flow is

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\,D(w)\frac{\partial w}{\partial r}\right]. \qquad [10]$$

The similarity transform for this equation is

$$\lambda_r = r/t^{1/2} = \varkappa_r^{1/2}\, y \qquad [11]$$

and from this we can evaluate the diffusion coefficient by the method of the last section which yields the expression

$$D = \frac{-1/2\,\varkappa \int_0^w y^2\, dw}{y\,(dw/dy)}\,. \qquad [12]$$

In order for the similarity transform (equation [11]) to hold [i. e., in order that the solution have the form $w = w(y)$] it must also hold for the boundary conditions. This occurs with a constant flux source at the center, $r = 0$. While this is difficult to realize experimentally, it can be obtained to a high degree of approximation by means of wick systems. This will be discussed in more detail later.

Sectors

In this section the solution of equation [10] subject to the boundary conditions $w(r_0, t) = w_0$ for $t = 0$ and $w(r, 0) = 0$ for all r, is investigated.

An interesting test of this system is readily made by introduction of reduced variables of the following form,

$$r/r_0 = g \qquad [13]$$

and,

$$t/r_0^2 = T\,, \qquad [14]$$

where r_0 is the radius reached by the bulk solvent.

When neither constant flux is obtainable nor the origin is at $r_0 = 0$, the reduction of the variables provided by equations [13] and [14] leads to the prediction (Appendix II) that a plot of these two reduced variables, g and T, will provide a single reduced curve. This is useful since with a curve obtained with one r_0 the flow rates for all other values of r_0 can be immediately obtained. The experimental confirmation of this is illustrated in fig. 8. This is another indication that the diffusion analogy is a correct one. The data

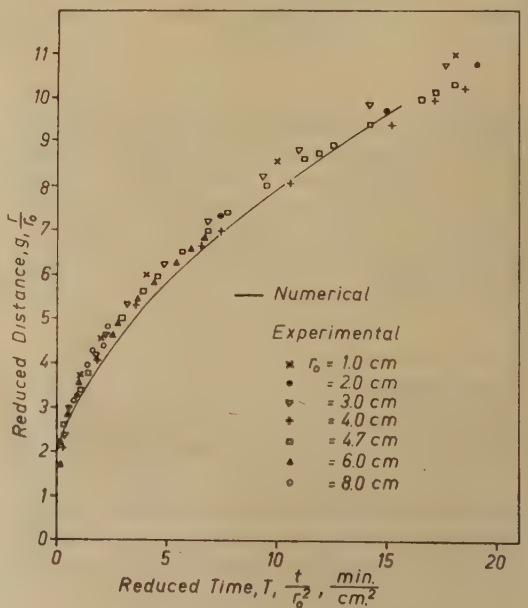


Fig. 8. Radial flow as a function of reduced variables

illustrated was obtained from twenty degree sectors of paper.

The experimental points are compared with a numerical solution (see Appendix I) of the diffusion equation for $r_0 = 2$ cm. This same numerical flow data is plotted in fig. 9 as $(r - r_0)^2$ vs t to illustrate how the boundary condition at $r = t_0$ becomes unimportant when r is much greater than r_0 and parabolic flow is approached.

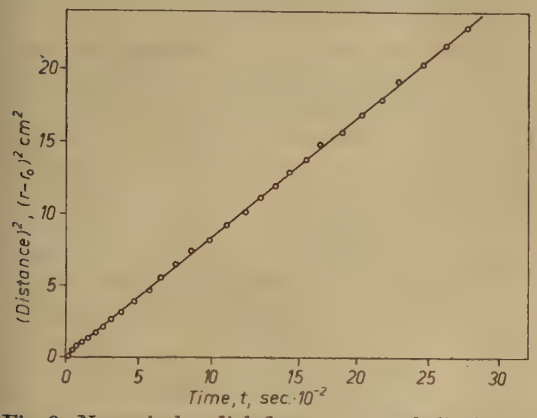


Fig. 9. Numerical radial flow as a parabolic function

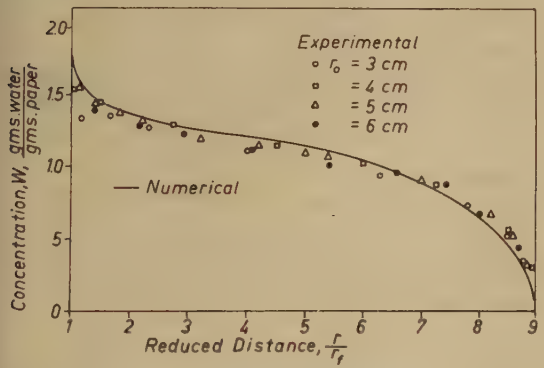


Fig. 10. Reduced concentration profiles for radial flow for a Water-W 3 MM system

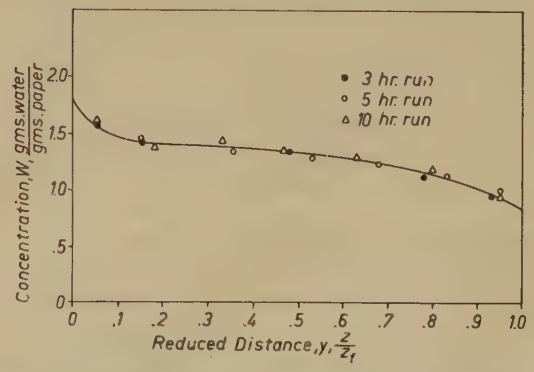


Fig. 11. Reduced concentration profile for a Water-W 3 MM wick

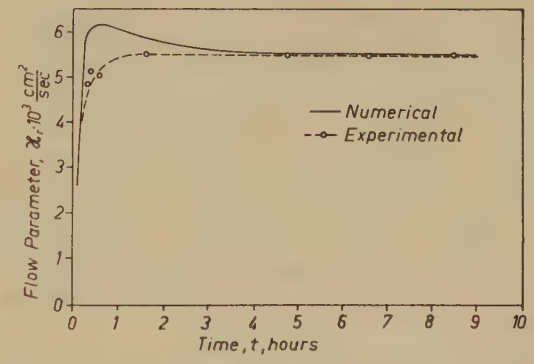


Fig. 12 Time dependence of the flow parameter $\varkappa$ for radial flow in a wick system

It is further expected that all such experiments performed for the same reduced time, T, will produce the same concentration profile. Fig. 10 compares several such curves of different r_0 and the same reduced time with the numerically calculated profile.

The diffusion coefficient used in these numerical calculations was determined from the concentration profiles for linear flow which lends strong support to our argument for the diffusion analogy.

Wick Systems

As mentioned previously, it is seemingly difficult to satisfy the boundary conditions of a constant flux source at the center, $r_0 = 0$, for radial flow. These conditions can be approximated, however, by the use of a wick to give a fairly constant flux into the center of the circle. Such a wick will provide a relatively constant flux (11) over the time periods usually used in chromatography when the width to length ratio is small (fig. 2). The constancy of the concentration profile in the wick is illustrated in fig. 11 which implies steady state flux into the circle. Consideration of fig. 12 shows that, after attainment of constant flux through the wick, the parabolic flow predicted by the *Boltzmann* transformation is attained. The transient time before constant flux is obtained is the order of time taken by the solvent to flow the length of the wick.

Numerical calculations of flow using the diffusion coefficient are also compared with experiment. Fig. 13 compares the numerically generated concentration profile with the experimental values, again confirming the postulate of diffusion-like flow.

The results reported here provide a ready

explanation of the observed square law flow observed in radial experimental techniques such as the *Rutter* disc technique (11, 9).

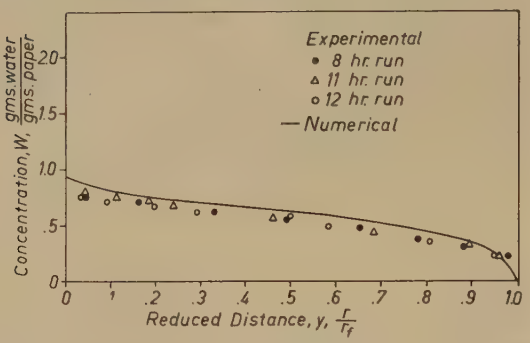


Fig. 13. Comparison of numerical and experimental concentration profiles for radial flow in a wick system

Summary and Conclusion

A chromatographic zone moves according to the velocity and amount of solvent present at that point on the paper. The object of the present work has been to outline a general approach to solvent flow so that a more fundamental study of the chromatographic processes in paper will be possible even with the varied geometries used in todays techniques.

In applying the diffusion analogy to various cases the following conclusions can be drawn. The diffusion coefficient is a function of the minute pore structure of the paper, and as long as that remains constant, D is not expected to change. The possible exception to this is when an additional influence, such as a streaming potential, is effective. Thus a rapid method provides itself for detecting minute structural changes since these would immediately reflect themselves in the parabolic flow of the solvent front and in the concentration profiles. In all such measurements care must be taken to keep a saturated atmosphere since, especially at long times, the solvent flow is so slow that evaporation can become a factor.

A disadvantage presents itself in some of the cases we have treated. These are the cases that can be treated rigorously only by a long series of calculations on a digital computer. Most of these calculations, however, have been made to verify the diffusion analogy. In most cases we have shown some approximation or result that can be used to predict flow velocities and concentration profiles. These are important enough to summarize here.

1. The concentration profile on rectangular strips can be obtained at any time by making simply one measurement of the profile and obtaining from this universal w (concentration) versus y (reduced distance, z/z_f) curve.

2. In the case of sectors, semicircles or full circles with a solvent source at r_0, the advance of the solvent front can be obtained from a universal $g = r/r_0$ versus $T = t/r_0^2$ curve providing that one experiment on the same type of paper has been used to establish the curve.

3. In these same cases the concentration profile can be evaluated at the reduced time T or any r_0 providing it has once before been evaluated at the same value of T using a different r_0.

4. It has been observed that circular flow obeys the parabolic equation over large ranges of r providing $r \gg r_0$. Also to a good approximation the concentration profiles fall on a reduced curve similar to that obtained for flow in rectangular strips.

5. The movement of the solvent front on circles with wick sources is observed to follow a parabolic law after a short transient period. A reduced concentration profile seems to be a good approximation in the cases observed.

Is is hoped that the above summarized results will greatly minimize the difficulty of applying the theory in a rigorous way.

Appendix I

Numerical Method

A marching process for a finite mesh was used to solve the parabolic diffusion equation with a variable D. For linear flow the equation used for the numerical computations was

$$\Delta w_{i,j+1} = \frac{k}{h^2} \frac{D\left(\frac{w_{i+1}+w_i}{2}\right) r_{ia}(w_{i-1}-w_i) - D\left(\frac{w_i+w_{i+1}}{2}\right) r_{ib}(w_i-w_{i+1})}{(r_{ia}+r_{ib})/2},$$

where $r_{ia} = (r_{i-1}+r_i)/2$ and $r_{ib} = (r_i + r_{i+1})/2$. The calculation of the three radii terms needed follow readily from $r_{ia} = (r_0 + h/2) + ih$. For $h = 2$ and $i = 0$ this reduces to the linear case. $r_{ib} = r_{ia} + h$ and $(r_{ia} + r_{ib}) = r_{iz} + h/2$. The equations in themselves are self-explanatory. It is readily seen that they pass properly to the limit as the mesh size decreases. In the case of flow from a wick into a sheet of paper giving radial flow, the two sets of calculations were combined for each march with the time increment fixed for the linear and radial cases. In this case k was taken to be 2 seconds In the wick, h was 1 centimeter and in the circle it was $2/\pi$ centimeters. This choice of mesh size enabled the use of the linear program plus the radial program completely except for the single point program modification where the wick enters the circle. For this point, modifications are obvious because of the change in mesh size. This was eliminated by using linear interpolation in the wick to obtain a temporary point $2/\pi$ from the junction in the wick. The standard linear

program was then referred to. The peculiar choice of mesh used here automatically assures that the flux from the wick into the circle matches across the boundary. It might be noted here that the authors disregarded the small effect near the junction where the flow is really neither linear nor radial.

The analytic solutions of the diffusion equation for constant D values extend to infinity. When solved as a marching problem on a finite mesh, however, non-zero concentrations would be found to a distance which increase linearly with respect to time; i. e., the distance increases by one mesh unit (h) for the march at each time interval. What these procedures lead to eventually is the necessity of concentrations of fractions of an atom. This condition is brought about quite naturally by the use of a continuum equation where it no longer applies. The procedure which immediately suggests itself is the introduction of a cut-off concentration below which it can be safely assumed no measurable diffusion is occurring. Because of the form of the diffusion coefficient used here, which appears to vanish near a concentration of $w = .125$, this particular concentration was chosen as a cut-off concentration. The length of a march (machine-wise) was thus effectively reduced from n steps to $\sqrt{n}$ steps, which is a substantial saving of machine time.

Appendix II

The Reduced Equation for Radial Flow

The diffusion equation for radial flow can be written as

$$r_0/r \frac{\partial}{\partial (r/r_0)} \left[D \, r/r_0 \frac{\partial w}{\partial (r/r_0)} \right] = \frac{\partial w}{\partial (t/r_0^2)} \quad \text{[II-1]}$$

or

$$g \frac{\partial}{\partial g} \left[D \, g \frac{\partial w}{\partial g} \right] = \frac{\partial w}{\partial T} , \quad \text{[II-2]}$$

where $g = r_0/r$ and $T = t/r_0^2$.

The original boundary conditions

$$w(r_0, t) = w_0 ,$$
$$w(r, 0) = 0 \quad \text{[II-3]}$$

reduce, respectively, to

$$w(1, t) = w_0$$

and

$$w(g, 0) = 0 . \quad \text{[II-4]}$$

It follows immediately that any number of experiments each involving a different value of r_0 only can be reduced to one experimental curve $w(g, T)$.

Table of Symbols

D = diffusion coefficient
g = reduced radial distance, $g = r/r_0$
h = mesh unit for numerical calculation
k = time unit for numerical calculation
$\varkappa$ = the flow rate coefficient for parabolic flow
$\varkappa_r$ = flow rate coefficient for radial flow
λ = the *Boltzmann* transform variable
L = length of a wick
q = flux, weight of solvent through a unit cross-sectional area per unit time
r = radial distance from center
r_0 = radial distance of origin from the center
t = time
T = reduced time for radial flow, $T = t/r_0^2$
w = concentration, grams of solvent per gram of pretreated paper
W = width of wick
z = linear distance
z_f = distance to the front from the origin.

Acknowledgements

This investigation was supported by a research grant, A 2402 (Cl), from the National Institute of Health, Public Health Service. The authors wish to express their appreciation to the staff of the University of Utah Computing Laboratory for their kind assistance with the numerical work. Appreciation is also expressed to *Hyung Kyu Shin* and *Alexis Kelners* for assistance in this work.

Abstract

The mathematics of diffusion have been found valid in the description of the flow of liquids in paper. Cases of linear and radial flow have been observed experimentally for several solvent-paper systems. The dependence of the diffusion coefficient on concentration for various systems has been determined and these relations have been used in the numerical calculation of the flow rate and concentration profiles. The agreement of theory and experiment is, in all cases, satisfactory, indicating the validity of the diffusion analogy.

Zusammenfassung

Es ließ sich zeigen, daß zur Beschreibung des Steigens von Flüssigkeiten in Papier der mathematische Formalismus der Diffusion gültig ist. Es wurden Fälle von linearem und radialem Fluß für mehrere Lösungsmittel-Papier-Kombinationen experimentell durchgemessen. Die Abhängigkeit des „Diffusionskoeffizienten" von der Konzentration wurde bestimmt und in numerischen Rechnungen Fließgeschwindigkeiten und Konzentrationsprofile ermittelt. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment erwies sich in allen Fällen als befriedigend und zeigt damit, daß die Diffusionsanalogie sinnvoll ist.

Bibliography

1) *Ackerman, B. J.* and *H. G. Cassidy*, Anal. Chem. **26**, 1874 (1954).
2) *Block, R. J., E. L. Durrum* and *G. Zweig*, A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis, Second Edition (New York 1958).
3) *Boltzmann, L.*, Ann. Phys. (Leipzig) **53**, 959 (1894).
4) *Cassidy, H. G.*, Anal. Chem. **24**, 1415 (1952).
5) *Cassidy, H. G.*, Techniques of Organic Chemistry, Vol. X, Fundamentals of Chromatography, ed. *A. Weissberger* (New York 1957).
6) *Crank, J.*, The Mathematics of Diffusion (London 1956).
7) *Fugita, H.*, J. Chem. Phys. **56**, 625 (1952).
8) *Kress, O.* and *H. Bialkousky*, Paper Trade J. **93**, 35 (1931).
9) *Muller, R. H.* and *D. L. Clegg*, Anal. Chem. **23**, 396 (1951).
10) *Peak, R. L., Jr.* and *D. A. McLean*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **6**, 85 (1934).
11) *Rutter, L.*, Analyst **75**, 37 (1950).
12) *Wood, S. E.* and *H. E. Strain*, Anal. Chem. **26**, 260, (1954).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/Main

Eine Methode zur Bestimmung partieller spezifischer Volumen in kleinen Flüssigkeitsmengen

Von Joachim Stauff und Gerd Rümmler

Mit 2 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 25. August 1959)

Einleitung

Die Arbeit soll über eine Methode berichten, die bei möglichst geringem Bedarf an Substanz und Zeit hinreichend genaue Bestimmungen des partiellen spezifischen Volumens V_s gelöster Substanzen und seiner Temperaturabhängigkeit erlaubt. Um im Rahmen der bei Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe der Ultrazentrifuge erreichbaren Genauigkeit zu bleiben, sollte V_s mit einem Fehler von nicht mehr als wenigen Promille behaftet sein. Partielle spezifische Volumen werden im allgemeinen durch Messung der Dichtedifferenzen zwischen dem Lösungsmittel und der Lösung bekannter Konzentration ermittelt; diese Differenz liegt bei etwa 0,5%igen Lösungen in der Größenordnung 10^{-3} g/cm³, Dichteänderungen von 10^{-6} g/cm³ müssen daher noch meßbar sein. Die gebräuchlichen pyknometrischen Verfahren benötigen bei dieser Genauigkeit ebenso wie die von *G. V. Schulz* und Mitarb. (1) entwickelte Differentialwaage mit zwei Schwimmern größere Flüssigkeitsmengen. Dies gilt auch für die von *Lamb* und *Lee* (2) für die Dichte sehr verdünnter wäßriger Salzlösungen ausgearbeitete Methode, die allerdings außerordentlich genaue Werte liefert. Sie basiert auf der Verwendung eines Schwimmers, der einen Permanent-Magneten enthält und durch das in meßbarer Weise veränderliche magnetische Feld einer Spule hochgezogen wird. Der durch die Spule fließende Strom kann als relatives Maß für die Dichte der Lösung benutzt werden, die den Schwimmer trägt. Da die Methode ohne Lagerreibungsverluste arbeitet, ist die Anordnung sehr empfindlich; die von *Lamb* und *Lee* angegebenen Dichten sehr verdünnter Salzlösungen streuen nur in der siebenten Dezimale.

Bei Proteinlösungen, bei denen das Problem der Dichtebestimmung zur exakten Molekulargewichtsermittlung am häufigsten auftritt, wurde dieses Prinzip erstmals von *MacInnes* (3) und *Dayhoff* (4) angewandt. Das zur Verbesserung erforderliche Flüssigkeitsvolumen betrug bei der Methode von *Lamb* und *Lee* etwa 1 Liter, bei der von *MacInnes* und *Dayhoff* etwa 0,3 Liter.

Da vielfach nur geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz zur Verfügung stehen, sollte eine Methode von Nutzen sein, die nach dem Schwimmerprinzip von *Lamb* und *Lee* arbeitet, jedoch bei einem Schwimmervolumen von etwa 1,5 ml nur 10 ml Lösung benötigt. Das bedeutet, daß zur Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens meistens eine Substanzmenge von 10 bis 50 mg ausreicht (0,1–0,5%ige Lösung).

Meßprinzip

Der Auftrieb A eines in einer Flüssigkeit befindlichen Körpers ist der Dichte d der Flüssigkeit proportional. Liegen zwei Flüssigkeiten mit den Dichten d_1 und d_2 vor, so läßt sich die Dichtedifferenz $\Delta d = d_1 - d_2$ durch Bestimmung der Auftriebsdifferenz $\Delta A = A_1 - A_2$ ermitteln, wenn man einen Körper vom Volumen V in beide Flüssigkeiten bringt:

$$\Delta A = V \cdot \Delta d . \qquad [1]$$

Es sei P_1 die Kraft, die erforderlich ist, um den Körper vom Gewicht G in der Flüssigkeit der Dichte d_1 hochzuheben und in der Höhe h schweben zu lassen, dann gilt:

$$G - (A_1 + P_1) = 0 . \qquad [2]$$

Wenn der Körper in einer Flüssigkeit der Dichte d_2 in der Höhe h schwebt, ist analog

$$G - (A_2 + P_2) = 0 . \qquad [2a]$$

Hieraus folgt

$$\Delta A = -\Delta P . \qquad [3]$$

Für den Fall, daß der Körper schwimmt und eine Kraft P aufgewendet werden muß, um ihn unter die Oberfläche zu drücken und in der Höhe h schweben zu lassen, ist dementsprechend

$$G - (A_1 - P_1) = 0 \qquad [4]$$

$$G - (A_2 - P_2) = 0 \qquad [4a]$$

$$\Delta A = +\Delta P . \qquad [5]$$

Es ist also

$$V \cdot \Delta d = \pm \Delta P . \qquad [6]$$

Bei der nachfolgend beschriebenen Apparatur enthält der Schwimmer einen Permanent-Magneten und kann durch das regelbare magnetische Feld einer stromdurchflossenen Spule in einer bestimmten, durch eine Marke im Okular eines Mikroskops definierten Höhe h zum Schweben gebracht werden. Da die Feldstärke des Feldes einer Spule an einer gegebenen Stelle des Raumes proportional der Stromstärke i des durch die Spule fließenden Stromes ist, stellt i ein Maß für P dar. Es ist also

$$P = k \cdot i \qquad [7]$$

$$\Delta P = k \cdot \Delta i \qquad [8]$$

$$V \cdot \Delta d = \mp k \cdot \Delta i \qquad [9]$$

$$\Delta d = \mp K \cdot \Delta i . \qquad [10]$$

Die Konstante K ist durch Eichmessungen mit Flüssigkeiten bekannter Dichte zu bestimmen. Somit ist die Methode nur eine Relativ-Methode, was aber für den beabsichtigten Zweck hinreicht. Wenn d_1 die Dichte einer Lösung des Stoffes A in dem Lösungsmittel der Dichte d_2 ist $(d_1 > d_2)$, wird am besten – besonders wenn Lösungen mit verschiedener Konzentration untersucht werden sollen – das Lösungsmittel als Ausgangspunkt gewählt, und es werden die mit zunehmender Dichte der Lösung zunehmenden Stromstärken gemessen $(i_1 > i_2)$. Diese Methode, die einen Schwimmer voraussetzt, dessen Auftrieb größer ist als sein Gewicht – durch das entsprechend gepolte Feld wird er nach unten gedrückt –, bietet darüber hinaus die Möglichkeit, durch Anhängen von Gewichten den Meßbereich nach Werten größerer Dichte hin zu verschieben, was besonders dann von Interesse ist, wenn in Salz- oder Pufferlösungen verschiedener Konzentration gemessen werden soll.

Apparatur

Die Anordnung der Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. In einem mit Schliffstopfen versehenen Glasgefäß befinden sich die zu untersuchende Lösung und der Schwimmer. Das Gefäß wird in eine doppelwandige Temperiervorrichtung eingebracht; die Außenräume werden von Ultrathermostatenwasser durchflossen, die Innenflüssigkeit befindet sich in Ruhe und dient der guten Wärmeübertragung. Die Spitze eines in den Schwimmer eingeschmolzenen Platindrahtes ragt in ein ebenfalls mit Wasser gefülltes Rohr, das durch zwei Glasplatten abgedichtet ist. Mit dieser Anordnung wird eine hervorragende Temperaturkonstanz erreicht (vgl. w. u.). Über die Temperiervorrichtung ist ein Spulenkörper aus Pertinax gezogen, der die Spule enthält (1200 Windungen mit Abgriffen bei 400 und 800 Windungen), die zur Erzeugung des magnetischen Feldes dient. Ein Lämpchen mit Mattscheibe dient zur Beleuchtung, ein 20fach vergrößerndes Mikroskop zur Beobachtung der Platinspitze des Schwimmers. Die Schwimmer sind so konstruiert, daß sie einen kleinen Auftrieb haben und mit einer kleinen eingeschmolzenen Platinhülse, an der sie mit einem Haken eingebracht oder herausgenommen werden können, an einen konischen Körper stoßen, wenn sie sich in Ruhe befinden. Bei eingeschaltetem Strom schiebt das Magnetfeld den im Schwimmer eingeschmolzenen Magneten nach unten. Als Markierung dienen zwei im Okular des Mikroskops gespannte Fäden. Die Schwimmer haben die in Abb. 1 gezeigte Form.

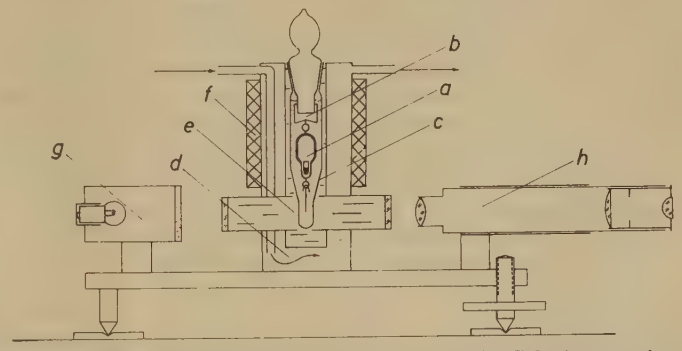


Abb. 1. *a)* Schwimmer mit Magnet, *b)* Anschlag für Schwimmerspitze, *c)* Glasgefäß, *d)* äußerer Wassermantel, *e)* innerer Wassermantel, *f)* Spule, *g)* Lampe mit Mattscheibe, *h)* Mikroskop

Die Regelung des Spulenstromes erfolgt mit Hilfe dreier Potentiometer, entsprechend dem in Abb. 2 dargestellten Stromkreis. Eines der Potentiometer ist als Spannungsteiler geschaltet, die anderen dienen der Feinregelung und sind mit Spule und Strommesser in Reihe.

Zum Bau der Apparatur ist an keiner Stelle Eisen verwendet worden, da dieses die Homogenität des Magnetfeldes erheblich beeinflußt.

Der durch die Spule fließende Strom wird einer Akkumulatorenbatterie entnommen und direkt durch ein Präzisionsdrehspulinstrument – Güteklasse 0,1 – (Siemens u. Halske, Berlin) gemessen.

Herstellung der Schwimmer

Die Schwimmer sind Hohlkörper aus Glas, die einen Permanent-Magneten enthalten. Dieser muß über längere Zeit konstante Polstärke besitzen. Es wurden Magnete aus Oerstit[1]) und aus Oxydmaterial auf ihre Verwendbarkeit untersucht und in verschiedene Schwimmer eingebaut. Wegen der besseren Bearbeitbarkeit wurde dem Oerstit – einer Al—Ni—Co-Legierung – der Vorzug gegeben.

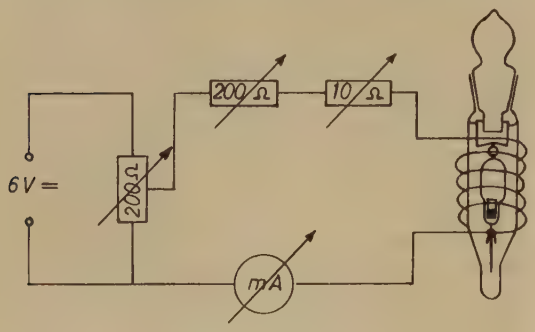


Abb. 2. Vgl. Text

Weiterhin sollte die Polstärke des Magneten nicht zu hoch sein, da dann auch der störende Einfluß von Fremdfeldern zunimmt. Von *MacInnes* (3) wurde daher ein besonderes Verfahren zur Schwächung der von ihm verwendeten ziemlich großen Magnete ausgearbeitet. Auf eine solche Schwächung konnte hier verzichtet werden, weil die verwendeten Magnete nur sehr klein sind.

Bei der Herstellung der Schwimmer wurde zunächst ein Glaskörper mit einem eingeschmolzenen 0,3 mm starken Platindraht hergestellt.

Die Tragfähigkeit t wurde roh durch Bestimmung der Eintauchtiefe in Wasser ermittelt. Die Summe der Gewichte des Magneten und eines Messingballastes wurden so bemessen, daß sie um etwa 0,05 g unter t blieb; beim Zuschmelzen wurde dann ein 15 mm langer Pt-Draht von 0,5 mm Stärke mit eingeschmolzen. Magnet und Ballast waren vorher im unteren Teil des Schwimmers festgekittet worden.

Zur Feinabgleichung wurde das Volumen V des Schwimmers bestimmt, indem aus Wasser durch tropfenweise Zugabe von NaCl-Lösung eine Lösung hergestellt wurde, in der er schwebte. Die Dichte der Lösung und das Gewicht des trockenen Schwimmers wurden durch Wägen ermittelt und das Volumen berechnet. Die Arbeitstemperatur sollte 20,0° C sein; es wurde aus der Dichtedifferenz der hergestellten NaCl-Lösung und der von reinem Wasser bei 20° die Länge l des abzuschneidenden Drahtes bestimmt zu $l = V\,(d_{\mathrm{NaCl}} - d_{\mathrm{H_2O}})/y$, wobei y das Gewicht der Längeneinheit des Pt-Drahtes ist. Es wurde etwas weniger abgeschnitten und die letzte Feinabgleichung mit einer feinen Feile vorgenommen.

[1]) Deutsche Edelstahlwerke AG, Dortmund-Aplerbeck.

Meßmethodik

1. Vorbereitung des Schwimmers und der Glasgefäße

Die Glasgefäße wurden jeweils 1 Std. vor Gebrauch mit Chromschwefelsäure gereinigt.

Besondere Beachtung verdient die Behandlung des Schwimmers, da dieser in Lösungsmittel und Lösung möglichst genau gleiche Konstanten in bezug auf Gewicht und Volumen haben muß; Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ bedeuten nämlich – ein Volumen des Schwimmers von 1,5 cm³ vorausgesetzt – eine Gewichtskonstanz mit maximalen Abweichungen von $3 \cdot 10^{-6}$ g. Bewährt hat sich folgendes Verfahren:

Der Schwimmer wird, an einem Pt-Haken hängend, mit destilliertem Wasser, mit Alkohol, schließlich mit Azeton abgespült, fünf Minuten an einem staubfreien Ort getrocknet und dann in die Lösung gebracht. Das gleiche Verfahren wird zwischen zwei Messungen angewandt.

2. Substanzen

Das für die Eichmessungen verwendete Natriumchlorid (p. a. Merck) wurde vor der Einwaage bei 120° an der Luft getrocknet.

Die untersuchten Proteine (Behring-Werke, Marburg und Farbwerke Hoechst AG) waren dialysiert und gefriergetrocknet.

3. Herstellung der Lösungen

Zur Messung bei Raumtemperatur können die Lösungen durch Einwaage hergestellt werden.

Die Lösungen, die zur Messung bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur bestimmt sind, müssen möglichst arm an gelösten Gasen sein; schon winzige am Schwimmer befindliche Gasbläschen geben Anlaß zu groben Meßfehlern. (Das ist auch bei pyknometrischen Messungen zu beachten!) Alle Lösungen müssen daher kurz vor der Messung unter Verwendung von ausgekochtem Wasser bereitet werden. Um während des Mischens

nicht viel Luft in solche Lösungen zu bringen, deren Dichte bei höheren Temperaturen gemessen werden soll, wurden die verwendeten Gefäße nach der Einwaage der Substanz ganz mit dem Lösungsmittel gefüllt; nach Aufsetzen des Schliffstopfens konnte die Lösung mit Hilfe kleiner eingebrachter Glaskügelchen ausreichend durchmischt werden.

4. Bestimmung der Konzentrationen

Die Herstellung der Eichlösungen geschah durch Einwaage zur Gewichtskonstanz getrockneten Natriumchlorids in geeichten Meßkolben bei 20,0° C mit destilliertem ausgekochtem Wasser. Bei Einwaagen um 1 g sind die Wägefehler ($\pm$ 0,1 mg) zu vernachlässigen; der Fehler in der Bestimmung des Volumens beträgt ebenfalls nur etwa 0,2‰ ($\pm$ 0,1 ml bei einem Volumen des Meßkolbens von 500,0 ml).

Viel problematischer ist die Bestimmung der Konzentration von Proteinen. Um Werte zu erhalten, die mit den von *MacInnes* und *Dayhoff* gemachten Angaben vergleichbar sind, wurde nach deren Methode verfahren:

Ein bestimmtes Volumen der Lösung wurde im Trockenschrank an der Luft eingedampft und der Rückstand bei 105–110° C ca. 2 Std. dort gelassen. Das verschlossene Wägeglas wurde dann 1 Std. lang in einen Exsikkator gestellt und schließlich zur Auswaage gebracht. Diese Methode der Trockenwägung vermag zwar auch nichts über die „wahre" Proteinkonzentration auszusagen. Indessen liefert sie recht gut reproduzierbare Werte mit relativen Fehlern von etwa $\pm$ 0,4% (Volumen der eingedampften Lösung: 5,00 $\pm$ 0,01 ml, Auswaage: 30–40 mg $\pm$ 0,1 mg).

Arbeitet man mit Pufferlösungen, so ist analog eine Differenzwägung durchzuführen, wobei einmal der Puffer allein, zum anderen die Lösung des Proteins im Puffer eingedampft werden muß. Die Wägefehler nehmen hierbei um den Faktor 2 zu!

5. Die Geschwindigkeit der Einstellung der Temperatur

Da die Endtemperatur bei der Messung unbedingt eingestellt sein muß, wurde die Zeit bis zum Erreichen konstanter Werte der Dichte für einen gesonderten Versuch ermittelt; hierzu wurde eine Probe destillierten Wassers mit dem Schwimmer auf 15° abgekühlt und dann zum Zeitpunkt $t = 0$ in das Temperiergefäß eingesetzt. Dieses wurde von 20° C warmem Wasser durchströmt. Es wurde dann der Strom in zeitlichen Abständen gemessen. Es zeigte sich, daß nach etwa 10 Minuten das Gleichgewicht erreicht ist. Es genügt daher, vor der Messung 15–30 Minuten zu temperieren.

6. Die eigentliche Messung

Zur Messung sind zwei Wege gangbar; die dynamische und die statische Methode.

a) Dynamische Methode:

Hier wird ein bestimmter Strom vorgegeben und die Sinkgeschwindigkeit des Schwimmers gemessen. Im Okular des Mikroskops sind zwei parallele Fäden gespannt, die eine Meßstrecke abstecken. Nun wird die Zeit t gemessen, die der Schwimmer zum Durchlaufen dieser Strecke braucht und $1/t$ gegen i aufgetragen. Man erhält eine Kurve, durch deren Extrapolation auf die Abszisse der Strom i_0 gefunden wird, bei dem der Schwimmer weder steigt noch sinkt. Bei sehr kleinen Feldstärken und kleinem Schwimmer läßt es sich erreichen, daß die Bewegung des Schwimmers dem Gesetz von *Stokes* annähernd gehorcht; man erhält dann praktisch eine Gerade, weil der Schwimmer nach anfänglicher Beschleunigung mit einer bei gegebener Feldstärke konstanten Geschwindigkeit sinkt, die der Feldstärke proportional ist. Wie die angestellten Versuche ergaben, liefern nur etwas höhere Feldstärken zuverlässige Werte, hingegen versagt die Methode bei kleineren Feldstärken, da sich dann der Einfluß von Fremdfeldern bemerkbar macht. Der Schwimmer, der nur noch äußerst langsam sinkt, bewegt sich hier auch langsam in horizontaler Richtung und berührt schließlich die Wand des Glasgefäßes. Bei größeren Feldstärken können die Werte wegen der kurzen und subjektiv nur ungenau meßbaren Sink- oder Steigezeiten streuen.

b) Statische Methode:

Bei dieser Methode wird der Strom so geregelt, daß der Schwimmer in einer bestimmten durch eine Marke im Okular des Mikroskops gegebenen Höhe weder steigt noch sinkt. Die Methode ist nicht nur hinreichend genau, sondern hat den Vorteil erheblicher Zeitersparnis gegenüber Methode 1. Der abgelesene Strom ist der Dichte der Lösung direkt proportional.

Eichung der Apparatur

Die notwendige Eichung der Apparatur wurde mit Hilfe von Kochsalzlösungen vor-

genommen, deren Dichte und Temperaturabhängigkeit genau bekannt sind[2]).

Zunächst wurde die Abhängigkeit des Stromes i von der NaCl-Konzentration untersucht, der den Schwimmer weder steigen noch fallen läßt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

c (g/l)	i (mA)
0	0,62
0,5	3,45
1,0	6,33
1,5	9,13
2,0	12,02
2,5	14,85

Aus den Messungen geht hervor, daß ein linearer Zusammenhang zwischen NaCl-Konzentration und Strom besteht. Um aus der gemessenen Stromstärke die Dichte d_x einer unbekannten Lösung zu bestimmen, ist es notwendig, entsprechend der Gleichung

$$d_x = d_0 + \frac{\Delta d}{\Delta i}(i_x - i_0). \qquad [11]$$

(i_0 = Stromstärke für Bezugslösung, i_x = Stromstärke der zu messenden Lösung, d_0 = Dichte der Bezugslösung, d_x = Dichte der unbekannten Lösung) $\frac{\Delta d}{\Delta i}$ durch Eichung, und zwar für verschiedene Temperaturen, zu ermitteln. Als Grundlage für die Dichte der NaCl-Lösungen dienen die sehr genauen Bestimmungen von *Lamb* und *Lee* (2) und von *Bousfield* (5). Da von letzteren bei Temperaturen bis zu 60° C gemessen wurde, konnte aus diesen Werten leicht eine empirische Gleichung aufgestellt werden, die die Temperaturabhängigkeit der Dichtedifferenzen zwischen reinem Wasser und Kochsalzlösungen wiedergibt, die 1 g NaCl im Liter Lösung enthalten. Der Koeffizient $\frac{\Delta d}{\Delta c}$ ist nach den Messungen von *Lamb* und *Lee* und *Bousfield* praktisch unabhängig von der Konzentration c.

Die Gleichung lautet

$$\frac{\Delta d_4^t}{\Delta c}(0{,}1\%\ \mathrm{NaCl/H_2O}) \cdot 10^6 = 771{,}5 - 3{,}513\,t + 5{,}25 \cdot 10^{-2} t^2 - 3{,}0 \cdot 10^{-4} t^3, \qquad [12]$$

(die Dichtedifferenz Δd_4^t ist auf Wasser von 4° C bezogen). Berechnet man nach dieser Gleichung die Dichtedifferenz Wasser – 0,1%ige NaCl-Lösung bei 20° C, so findet man

$$\Delta d_4^{20} = 719{,}8 \cdot 10^{-6}.$$

[2]) *Landolt-Börnstein*'s Tabellen.

Aus *Lambs* Messungen resultiert folgender Wert:

$$\Delta d_4^{20} = 720{,}6 \cdot 10^{-6}.$$

Da die Messungen von *Bousfield* an 2%igen, die von *Lamb* unterhalb von 1%igen NaCl-Lösungen gemacht worden sind, zeigt die geringe Differenz beider Werte, daß zwischen 0 und 2% NaCl die Linearität der Abhängigkeit der Dichte wäßriger Kochsalzlösungen von der Konzentration genügend genau gilt. Für die Eichung bei 20° wurde daher ein Mittelwert beider Messungen, also:

$$\frac{\Delta d_4^{20}}{\Delta c} = 720{,}1 \cdot 10^{-6}$$

benutzt.

Mit diesem Mittelwert wurde eine neue empirische Gleichung aufgestellt, welche folgendermaßen lautet:

$$\frac{\Delta d_4^t}{\Delta c}(0{,}1\%\ \mathrm{NaCl/H_2O}) \cdot 10^6 = 771{,}8 - 3{,}513\,t + 5{,}25 \cdot 10^{-2} t^2 - 3{,}0 \cdot 10^{-4} t^3. \qquad [13]$$

Sie weicht nur im ersten Term von Gleichung [3] ab. Sie wurde als Grundlage zur Berechnung der Dichte 0,1%iger NaCl-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen benutzt.

Zusammenstellungen der Eichmessungen

Im folgenden werden die Ergebnisse der Eichmessungen an wäßrigen NaCl-Lösungen mitgeteilt.

a) $t = 20{,}0°$ C

Schwimmer I, Spule 800 Windungen.

Einwaage: 1,2500 g NaCl, aufgefüllt mit ausgekochtem Wasser auf 500,0 ml in geeichtem Meßkolben, Lösung 0,2500%ig.

Tabelle 2

i_0 (mA)	i (mA)
0,62	14,85
0,62	14,87
0,61	14,83
0,63	14,87
0,60	14,82
0,64	14,88
0,63	14,86

$i = 14{,}85 \pm 0{,}02$ mA

$i_0 = 0{,}62$ mA

$\frac{\Delta d}{\Delta c} = 720{,}1 \cdot 10^{-6}$

Dichtedifferenz pro mA

$$\frac{\Delta d}{\Delta i} = (126{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}.$$

b) Eichung für verschiedene Temperaturen

(Hier mußten verschiedene Pt-Gewichte angehängt werden, um im Meßbereich zu bleiben, vgl. dazu Abb. 1.)

Schwimmer II mit Platingewichten, Spule 400 Windungen.

Einwaage: 1,0000 g NaCl, aufgefüllt mit ausgekochtem Wasser auf 500,0 ml in geeichtem Meßkolben, Lösung bei 20° 0,2000%ig.

Tabelle 3

t (° C)	Platinreiter	i_0 (mA)	i (mA)	Δi (mA)
19,8	1	0,63	13,78	13,15
25,3	2	0,46	13,43	12,97
30,1	3	1,13	13,98	12,85
34,2	4	0,51	13,28	12,77
37,4	5	1,40	14,07	12,67
40,6	6	0,62	13,24	12,62
44,4	7	0,71	13,28	12,57

Um die durch die Ausdehnungen der Lösungen hervorgerufenen Konzentrationsänderungen zu berücksichtigen, sind die Konzentrationen gemäß

$$c_t = \frac{d_4^t}{d_4^{20}} \cdot c_{20} \qquad [14]$$

zu korrigieren. Am einfachsten trägt man das Dichteverhältnis in ein genaues Koordinatennetz als Funktion der Temperatur auf und liest daraus die jeweiligen Korrekturen ab. Es ergibt sich Tab. 4:

Eine Temperaturerhöhung um $\Delta t = 20°$ hat demnach eine Abnahme des Wertes $\left(\frac{\Delta d}{\Delta i}\right)_{\text{korr}} \cdot 10^6$ um 0,14, d. h. um etwas mehr als 1 Promille zur Folge; die Stromdifferenz Δi führt also bei höheren Temperaturen scheinbar zu größeren Dichtedifferenzen, als es den von *Bousfield* ermittelten Dichten entspricht. Dies ist aber auf die Vergrößerung des Schwimmervolumens mit zunehmender Temperatur und die dadurch bewirkte Erhöhung seines Auftriebs zurückzuführen.

Die relative Volumenänderung $\Delta V/V$, die einerseits durch die thermische Ausdehnung des Glaskörpers, andererseits durch das Anhängen größerer Platinreiter verursacht wird, beträgt für eine Temperaturdifferenz von 20° etwa 1 Promille. Es ist:

$$\Delta V/V = 3 \cdot 8{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 20 + 0{,}5 \cdot 10^{-3}/1{,}6$$
$$= 0{,}8 \cdot 10^{-3}.$$

Die Gewichtsdifferenz zwischen dem für 20° C und dem für 40° C bestimmten Platinreiter betrug 10,1 mg, entsprechend einer Volumendifferenz von ca. 0,5 mm³, das Volumen vom Schwimmer II ist $V = 1{,}6$ cm³, der lineare Ausdehnungskoeffizient von Glas ist $8{,}2 \cdot 10^{-6}$/Grad.

Nach dieser Korrektur stimmt dann der ermittelte Verlauf der Dichtedifferenz mit zunehmender Temperatur ausgezeichnet mit dem nach den Messungen *Bousfields* berechneten überein. Der Quotient des aus Gleichung [3] berechneten Dichtekoeffizienten und der von uns beobachteten und dann korrigierten Größe $\left(\frac{\Delta d}{\Delta i}\right)_{\text{korr}}$ ist innerhalb der Meßfehler konstant, was als Beweis für die Brauchbarkeit der Methode im untersuchten Temperaturbereich angesehen werden kann.

Tabelle 4

t (° C)	Δi (mA)	c (g/l)	$\left(\frac{\Delta i}{\Delta c}\right)_{\text{korr}}$	$\frac{\Delta d}{\Delta c} \cdot 10^6$ n. Gl. [13]	$\left(\frac{\Delta d}{\Delta i}\right)_{\text{korr}} \cdot 10^6$
19,8	13,15	2,000	6,575	720,5	109,6
25,3	12,97	1,998	6,491	711,6	109,6
30,1	12,85	1,995	6,441	705,0	109,5
34,2	12,77	1,992	6,411	701,1	109,4
37,4	12,67	1,990	6,367	698,2	109,7
40,6	12,62	1,987	6,351	695,7	109,5
44,4	12,57	1,984	6,336	692,9	109,4

Die Werte für $\left(\frac{\Delta d}{\Delta i}\right)_{\text{korr}} \cdot 10^6$ nehmen nur wenig mit der Temperatur ab. Stellt man die Funktion $\left(\frac{\Delta d}{\Delta i}\right)_{\text{korr}} \cdot 10^6 = f(\Delta t)$ (wobei $\Delta t = t - 19{,}8$ bedeutet) als eine Gerade dar und berechnet deren Gleichung durch Ausgleichsrechnung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man:

$$\left(\frac{\Delta d}{\Delta i}\right)_{\text{korr}} \cdot 10^6 = 109{,}6_2 - 0{,}007 \cdot \Delta t.$$

Fehlerdiskussion

Die Messungen können durch folgende Einflüsse fehlerhaft werden:

1. Fehler bei der Messung des Stromes

Obwohl das von uns verwendete Meßgerät ein Präzisionsinstrument mit einer garantierten absoluten Genauigkeit von 0,1% des Skalenendwertes ist, wird diese Genauigkeit nur dann erreicht, wenn man in der Nähe des Vollausschlages arbeitet. Es ist daher zweckmäßig, die Konzentrationen für die Eichmessungen so zu wählen, daß man in diesem Strombereich bleibt. Die geringsten ablesbaren Dichtedifferenzen waren $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ (Schwimmer I) und $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ (Schwimmer II).

2. Temperaturkonstanz

Da das Gerät im wesentlichen zur Bestimmung von Differenzen der Dichte dienen soll, ist der Absolutbetrag der Temperatur von nicht so entscheidender Bedeutung wie bei Absolutmessungen der Dichte. Will man etwa bei 20° C messen und stellt den Thermostaten $\pm 0{,}1\%$ über oder unter die Versuchstemperatur ein, so hat dies – wie aus Gleichung [3] zu ersehen ist – bei einer 0,1%igen NaCl-Lösung eine Änderung der Dichtedifferenz von $2 \cdot 10^{-7}$ zur Folge, ist also vernachlässigbar klein.

Hingegen muß während einer Meßreihe die Temperaturkonstanz sehr gut sein. Bestimmt man den Strom i_0 (Lösungsmittel) und den Strom i (Lösung) bei Temperaturen, die um $\pm 0{,}01$°C differieren, so ist die Dichtedifferenz mit Fehlern von $2 \cdot 10^{-6}$ behaftet. Die Temperatur muß daher auf wenige Tausendstel Grad konstant gehalten werden. Der verwendete Ultrathermostat hält die kurzzeitigen Badtemperaturschwankungen durch ein in Zehntel Grade geteiltes Kontaktthermometer in den Grenzen von $\pm 0{,}01$° C; doch sind die Schwankungen in dem Glasgefäß während der Messung infolge des puffernden inneren Wassermantels wesentlich geringer. Eine Überprüfung mit einem *Beckmann*-Thermometer mit einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-3}$ °C konnte innen keine Temperaturschwankungen mehr nachweisen.

Trotzdem wurde zur Kontrolle der Strom i_0, der ein Maß für die Dichte des Lösungsmittels ist, jeweils zweimal vor und nach jeder Meßreihe gesondert gemessen. Obwohl beide Messungen oft zeitlich mehrere Stunden auseinanderlagen, ergaben sich Werte, deren Differenz kleiner war als $2 \cdot 10^{-6}$.

3. Inhomogenitäten des Magnetfeldes und der Einfluß von Fremdfeldern

Der Magnet des Schwimmers befindet sich ganz im Innern des Spulenkörpers, wo das Feld der Spule als homogen angesehen werden kann. Da nur Differenzmessungen ausgeführt werden, ist der Einfluß von magnetischen Fremdfeldern oder von Eisen in der Nähe der Apparatur dann zu vernachlässigen, wenn deren Feldstärke während der Messung konstant bleibt[3]).

Bei den Messungen war jedoch nicht zu vermeiden, daß der schwebende Schwimmer sich langsam in horizontaler Richtung bewegte; dies ist wohl auf die Wirkung sehr schwacher Fremdfelder bzw. eiserner Gegenstände im Raum zurückzuführen. Auf das Meßergebnis hatten solche horizontalen Bewegungen jedoch keinen Einfluß. Durch Verwendung möglichst schwacher Magnete läßt sich dieser Effekt sehr stark verringern.

4. Änderungen des Auftriebs des Schwimmers

Grobe Meßfehler ruft die Bildung kleiner Luftbläschen hervor, die besonders bei höheren Temperaturen auftreten. Sie sind leicht daran zu erkennen, daß die fünf Einzelmessungen, die der Ermittlung eines jeden Meßwertes dienen, nicht um einen Mittelwert streuen, sondern einen Gang von kleineren zu größeren Stromstärken zeigen. (Ein umgekehrter Verlauf deutet darauf hin, daß die Temperatur der Lösung noch unter der Versuchstemperatur liegt.) Diese Fehler lassen sich gut vermeiden, wenn zur Herstellung der Lösungen durch Erwärmen entgastes Lösungsmittel verwendet wird.

5. Verdampfungsfehler

Konzentrationsänderungen durch Verdampfung spielen besonders bei höheren Temperaturen und bei Verwendung von Pufferlösungen eine Rolle. Es wurde festgestellt, daß schon bei Raumtemperatur und mittlerer Luftfeuchtigkeit aus einer Oberfläche von etwa 15 cm² 1 mg Wasser in 50 sec aus einer Lösung von Phosphat-Puffer (p_H 7,0, $\mu = 0{,}1$) verdampft. Dies bedeutet – 10 ml des Puffers vorausgesetzt, dessen Dichte sich von der des Wassers um 0,007 unterscheidet – bereits eine Dichteänderung von $1/10000 \cdot 0{,}007 \approx 1 \cdot 10^{-6}$. Die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur erheblich zu; daher sind die Schliffstopfen der Gefäße bei höheren

[3]) Es war zunächst auch ein älteres Meßgerät verwendet worden, dessen Magnet ein Streufeld erzeugte; wurde dieses Meßgerät während einer Messung in seiner Lage zu dem Schwimmermagneten verschoben, so ergaben sich erhebliche Meßfehler. Bei modernen Meßwerken hingegen konnten derartige Effekte nicht beobachtet werden.

Temperaturen immer gut geschlossen zu halten.

Eine vereinfachte Beziehung für die Bestimmung partieller spezifischer Volumen aus Dichtemessungen

Das partielle spezifische Volumen des Stoffes A in der Lösung ist definiert durch

$$V_s = \left(\frac{\partial V}{\partial m_A}\right)_{p,T,m_B,m_C\ldots} \qquad [15]$$

V_s stellt also die Volumenänderung in Abhängigkeit von der zugefügten Menge des Stoffes A bei Konstanthaltung der übrigen Variablen dar.

Das scheinbare partielle spezifische Volumen Φ ist der analoge Differenzenquotient:

$$\Phi = \frac{\Delta V}{\Delta m_A} = \frac{V - V_0}{\Delta m_A}. \qquad [16]$$

V_0 ist das Volumen des Lösungsmittels, V das Volumen der Lösung nach der Zugabe der Substanzmenge Δm_A.

Wenn Φ unabhängig von der Konzentration ist – dieser Fall ist bei Proteinen in guter Annäherung gegeben – ist $\Phi = V_s$; ist Φ dagegen konzentrationsabhängig, so läßt sich das partielle spezifische Volumen entsprechend

$$V_s = \Phi + m_A \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_A}\right) \qquad [17]$$

berechnen.

Führt man nach *Dayhoff* und *MacInnes* [4] die Dichte und den Gewichtsbruch w_2 in Gleichung [6] ein, erhält man

$$\Phi = \frac{1}{w_2}\left(\frac{1}{d} - \frac{1 - w_2}{d_0}\right). \qquad [18]$$

(d ist die Dichte der Lösung, d_0 die des Lösungsmittels, w_2 = der Gewichtsbruch des gelösten Stoffes in der Lösung.) Setzt man $d - d_0 \doteq \Delta d$ und formt die Gleichung um, ergibt sich:

$$\Phi = \frac{1}{d_0} - \frac{\Delta d}{w_2} \cdot \frac{1}{d_0 (d_0 + \Delta d)}. \qquad [19]$$

Liegt die Dichte des Lösungsmittels d_0 nahe bei 1, so kann man [19] noch vereinfachen; man setzt $1 - d_0 = \varepsilon$, wobei $\varepsilon \ll 1$ ist; ferner ist $\Delta d \ll 1$; man erhält

$$\Phi = \frac{1}{1 - \varepsilon} - \frac{\Delta d}{w_2} \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon)^2 + (1 - \varepsilon)\,\Delta d}. \qquad [20]$$

$$\Phi \simeq 1 + \varepsilon - \frac{\Delta d}{w_2}(1 + 2\,\varepsilon - \Delta d). \qquad [21]$$

Diese Näherungsformel erlaubt eine bequeme Berechnung der scheinbaren partiellen spezifischen Volumen aus den gemessenen Daten, außer der Dichtedifferenz Δd und dem Gewichtsbruch w_2 des Stoffes in der Lösung muß der Absolutbetrag der Dichte des Lösungsmittels d_0 mit einer Genauigkeit von 0,01% bekannt sein.

Bestimmung des scheinbaren partiellen spezifischen Volumens von Rinder-Serumalbumin und α-Chymotrypsinogen

Dichte des verwendeten Phosphatpuffers ($p_H = 7{,}0$, $\mu = 0{,}02$)

bei 20,0°: $d_0 = 0{,}9994$

Dichte der Stammlösung:

$$d = d_0 + \Delta d = 1{,}0011$$

Konzentration des Serumalbumins (Stammlösung) $c = 0{,}659$ (g/100 ml)

Gewichtsbruch:

$$w_2 = c/100\,d = 0{,}00658.$$

Tabelle 5

$w_2 \cdot 10^2$	i (mA)	Δi (mA)	$\Delta d \cdot 10^6$	$\frac{\Delta d}{w_2}$	Φ
0,658	14,38	13,91	1759	0,267	0,733
0,329	7,40	6,93	876	0,266	0,734
0,165	3,96	3,49	442	0,268	0,733
0,0825	2,22	1,75	221	0,268	0,733
0,0413	1,36	0,89	113	0,274	0,727
0	0,47	0			

Chymotrypsinogen

Das Protein wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und der p_H-Wert auf 2,4 eingestellt.

$w_2 = 0{,}436 \cdot 10^{-2}$

Temperatur: 21,6° C

$d_0 = 0{,}9982$; $\Delta d = 1{,}234 \cdot 10^{-3}$

$\Phi = 0{,}720$.

Die Werte stimmen mit denen von *Dayhoff* und *MacInnes* von 0,734 für Serumalbumin weitgehend überein. Das gleiche gilt für das Chymotrypsinogen von 0,720, für das in der Literatur der Wert 0,721 (6) gefunden wurde. Bei der Diskussion der Unterschiede darf aber nicht vergessen werden, daß die größten Fehler bei der Bestimmung der Proteinkonzentration gemacht werden, wie auch die Reinheit der Präparate nicht immer vom gleichen Grade ist.

Die Beispiele sollten nur vor Augen führen, daß mit der Methode durchaus brauchbare Werte für die scheinbaren partiellen spezifischen Volumen von Proteinlösungen auch dann erhalten werden können, wenn nur 10 bis 50 mg Substanz zur Verfügung stehen.

Zusammenfassung

Eine Apparatur zur Bestimmung kleiner Dichtedifferenzen wird beschrieben, die einen mit einem kleinen Magneten versehenen Schwimmer enthält, der durch ein in meßbarer Weise veränderliches magnetisches Feld in der Flüssigkeit zum Schweben gebracht wird. Zur Messung werden nur 10 ml Lösungsmittel und 10 ml Lösung benötigt. Die Empfindlichkeit beträgt etwa $2 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ (2 Stellen der sechsten Dezimale der Dichte).

Die zum Vergleich bestimmten partiellen spezifischen Volumen von Rinder-Serumalbumin und Chymotrypsinogen ergaben für das erstere im Konzentrationsbereich zwischen 0,04 und 0,65% einen Mittelwert von $0{,}733_5$ (20,0° C) und für das letztere einen Wert von 0,720 (21,6° C).

Schrifttum

1) *Schulz, G. V.*, Makromol. Chem. **23**, 220 (1957).
2) *Lamb* u. *Lee*, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1666 (1913).
3) *MacInnes*, Rev. Sci. Instr. **22**, 641 (1951).
4) *Dayhoff, MacInnes*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2515 (1952).
5) *Bousfield*, Trans. Farad. Soc. **6**, 85 (1910).
6) *Schwert, G. W.*, J. Biol. Chem. **190**, 799 (1951).

Buchbesprechungen

Organic Colloids (Organische Kolloide). Von *B. Jirgensons*-Houston/Texas. XIV, 625 Seiten mit 160 Abb. und 96 Tab. (Amsterdam 1958, Elsevier Publishing Company). Preis: 85 s.

Der aus Lettland stammende und heute in den USA lebende Mitautor des bekannten „Kurzen Lehrbuches der Kolloidchemie" von *B. Jirgensons* u. *M. Straumanis* (vgl. Kolloid-Z. **124**, 183, 1951) hat nunmehr versucht, im Rahmen einer Monographie das ausgedehnte Gebiet der „Organischen Kolloide" zusammenzufassen. Dazu bemühte er sich, das kolloidchemische Verhalten der behandelten Substanzen möglichst elementar darzustellen, so daß dieses Werk in erster Linie als Lehrbuch anzusprechen ist. Die jedem der 34 Teilkapitel angefügten – im allgemeinen sehr ausführlichen – Übersichten über die jeweils verarbeiteten Publikationen ermöglichen es dem Benützer dieses Werkes, sich zur eingehenderen Information die Originalliteratur selbst zu erschließen. Hierdurch ist es auch für den Fachmann als Nachschlagewerk und Wegweiser wertvoll. Bei der Behandlung des Textes stehen die experimentellen Methoden im Vordergrund. Die Ausstattung des Buches ist hervorragend.

Der Text ist in zwei voneinander weitgehend unabhängige Teile aufgegliedert. Der Behandlung der „Methoden zur Darstellung und Untersuchung der organischen Kolloide" sind neben dem obligatorischen „historischen Überblick" dankenswerterweise auch eine Übersicht über die verwendete Terminologie und eine Diskussion der zweckmäßigen Klassifikation vorausgestellt. Die weiteren Kapitelüberschriften sind: Eigenschaften organischer Substanzen in Abhängigkeit von chemischer Konstitution und Molekulargewicht; Bildung großer Molekel; Herstellung von Dispersionen und Lösungen von Assoziationskolloiden; Grenzflächenerscheinungen; Größe und Gestalt der Makromolekel und Mizellen; Fraktionierung und Größenverteilung; Viskosität organischer Kolloide; Organische Kolloide im elektrischen Feld; Struktur kolloider Teilchen; Quellung, Löslichkeit und Solubilisierung; Flockung und Gelbildung; Wechselwirkungen zwischen Kolloiden; Gele und Membranen; Eigenschaften makromolekularer Substanzen hoher Konsistenz.

Die 18 Kapitel des zweiten Teiles geben in gedrängter Form einen systematischen Überblick über die wichtigsten Klassen von Makromolekeln und Assoziationskolloiden: Makromolekulare Kohlenwasserstoffe; Makromolekulare Vinylverbindungen; Lineare Kondensationspolymere; räumlich verzweigte Polymere, Zellulose und ähnliche Polysaccharide; Stärke und andere verzweigte Polysaccharide; Pektine und Pflanzenschleime; tierische Polysaccharide mit faserförmigen Makromolekeln; Polyaminosäuren und halbkolloide Proteine; Globuläre Proteine; Faserproteine; Nukleinsäuren; Nukleoproteine und Viren; Kolloides Verhalten von Zellen und Geweben; Blut als kompliziertes Kolloidsystem; Kolloidchemische Charakterisierung von Biokolloiden bei Erkrankungen; Milch als Kolloid; Emulsionen und mizellare Lipide Assoziationskolloide; Farbstoffe und Pigmente.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Allgemeine und angewandte Kolloidkunde, Band I. Von *E. Manegold*-Höxter i. W. 925 Seiten mit 464 Abb. (Heidelberg 1956, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft). Preis Bd. I–II (nur komplett): geb. DM 260,—.

Leider existieren in der Bundesrepublik seit einer Reihe von Jahren nur noch wenig Forschungsstätten an Hochschulen für experimentelle Arbeiten auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Kolloidchemie. Dieser Hinweis ist notwendig und kann im Zusammenhang mit dem vorliegenden Buch von *E. Manegold*, Allgemeine und angewandte Kolloidkunde, nur mit Bedauern festgestellt werden. Mancher Fachgenosse würde hingegen erstaunt sein, wenn er analoge Betrachtungen in diesem oder jenem außerdeutschen Land anstellen würde. Gerade aus diesem Grund möchte der Referent es daher als erfreulich bezeichnen, wenn *E. Manegold* sich der großen Mühe unterzogen hat, das von ihm sehr weit gefaßte Gebiet der Kolloidkunde einmal zusammenfassend darzustellen, um es damit gegenüber Nachbardisziplinen abzugrenzen und einzuordnen. Zu diesem Zweck mußte von *Manegold* ein umfangreiches Schrifttum verarbeitet werden, was allein für sich betrachtet bereits einen Wert des Buches darstellt.

Nach einem „Allgemeinen Überblick" werden die „Allgemeinen Grundlagen" besprochen wie Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe; Elektroaffinität und -polarität; Lyoaffinität und -polarität; Kapillarität und Adsorption an festen Grenzflächen. Der spezielle Teil wird ausgefüllt durch Kapitel über die Einheiten und die Systeme. Letztere wiederum teilt *Manegold* ein in Korpuskular-, Linear- und Planarsysteme. Die große Systematik ermöglicht einen vergleichenden Überblick über stofflich unterschiedliche Systeme. Die kolloidkundlichen Systeme der Praxis sind entsprechend der *Manegold*schen Ordnung zumeist Mischungen aus Materialeinheiten, Hohlräumen und Grenzschichten.

Das Buch ist für den Fachgenossen zweifellos interessant, insbesondere auch für den in der Praxis stehenden, da dieser durch ein Studium in dem vorliegenden Buch vielleicht manche Fragen beantwortet findet, denen er sich gerade aus der Praxis heraus gegenübergestellt sieht.

Für Druck, Bebilderung und Aufmachung gilt dem Verlag eine besondere Anerkennung.

H. Erbring (Köln)

Surface Phenomena in Chemistry and Biology (Oberflächenphänomene in Chemie und Biologie). Herausgegeben von *J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst* und *A. C. Riddiford*. 330 Seiten mit 118 Abb. und 27 Tab. (London 1958, Pergamon Press, Ltd.) Preis: geb. 63 s.

Ein Sammelband von 23 Beiträgen konnte *N. K. Adam*, Professor für Chemie, Universität Southampton, der seit 40 Jahren führend auf dem Gebiet der Physik und Chemie der Oberflächen gearbeitet hat, von seinen Schülern, Freunden und Gleichgesinnten als Abschiedsgabe überreicht werden. Nach einer Würdigung *Adams* von *A. S. C. Lawrence* (1) werden zuerst Grenzflächenfilme behandelt. *A. E. Alexander* (2) entwickelt die Bedeutung der Wasserstoffbindungen in Filmen, wobei auf Acetamide, Harnstoffverbindungen und synthetische Polymere eingegangen wird. Letztere bilden ein ausführlich behandeltes Gebiet mit zahlreichen, noch nicht veröffentlichten Daten von *D. J. Crisp* (3), wobei auch methodische Einzelheiten des Spreitens, Polyelektrolyte, Copolymere und Erscheinungen an der Öl-Wasser-Grenze diskutiert werden. *J. T. Davies* (4) untersucht synthetische Polyelektrolyte u. a. bezüglich ihres elektrischen Potentials und diskutiert die Kinetik der Oberflächenreaktionen, speziell auch ihre Entfaltung. *D. G. Dervichian* (5) unterrichtet den Leser über die Existenz und Bedeutung intermolekularer Kräfte in Filmen, anschließend *M. Joly* (6) über die Phasenwechsel durch die Scherwirkung in Filmen, wobei das rheologische Verhalten theoretisch abgehandelt wird. Das Gerben, seine Reaktionen in Filmstudien, unterbaut *K. G. A. Pankhurst* (7) mit zahlreichen neuen Versuchen an verschiedenen Proteinen entsprechend den technologischen Prozessen. *E. W. Balson* (8) beschreibt das Messen kleiner Dampfdrucke über Flüssigkeiten durch die Austrittsarbeit des Gases beim Strömen aus einer feinen Pore im Vakuum (Torsions-Effusionsmethode, Versuche mit Diäthylphthalat).

Die Oberflächenstruktur von flüssigen Kristallen, von *C. Robinson* (9), dargestellt im Polarisationsmikroskop an Polybenzylglutaminat, leitet über zu den Kapiteln über Erscheinungen an den Grenzflächen fest/flüssig und fest/gasförmig. *M. M. Dubinin, B. P. Bering, V. V. Serpinsky* und *B. N. Vasil'ev* (13) behandeln die Gasadsorption von CO_2 an Silicagel von $-86°$ bis $+40°$ und Drucken von 0 bis 85 kg/cm². Von *A. Frumkin* (14) stammt ein Beitrag über die Adsorption von Thalliumionen und -atomen an der Quecksilber-Grenzfläche zum Lösungsmittel. Aktive Festkörper als Adsorptionsstoffe von *S. J. Gregg* (15), die Heterogenität der metallischen Oberflächen von *A. C. Riddiford* (17), die Oberflächenchemie deckender Substanzen (Farben, Lacke, Druckstoffe) von *F. A. Askew* (11) und die Netzmittelforschung in der Atomenergie-Industrie von *D. G. Stevenson* (10) behandeln vor allem Themen der Industrieforschung. *A. B. D. Cassie* (12) bespricht Kontaktwinkel und Adsorption von Flüssigkeiten an Wolle und Modellsubstanzen im Hinblick auf Benetzbarkeit und Wasserabstoßung. Schließlich sind zu diesem Teil noch Arbeiten von *G. S. Hartley* und *R. T. Brunskill* (16) über die Reflektion von Wassertropfen an Oberflächen und von *J. H. Schulman* und *J. Leja* (18) über Statik und Dynamik bei der Haftung von Luftblasen an festen Oberflächen zu rechnen.

Im dritten Teil werden ausgesprochen biologische Themen behandelt: *J. F. Danielli* (19) umreißt das Gebiet der Grenzflächenchemie und Zellmembranen in einer Zusammenfassung. Das *Gibbs-Donnan*-Gleichgewicht, eine Übersicht vom Standpunkt des Physiologen, referiert *H. Dawson* (20), und einen mehr aphoristischen Auszug über Oberflächenfilme, den Kollaps nach Kompression, Gestalt und Größe der Zellen und die Entstehung des Lebens gibt *R. J. Goldacre* (21). *A. C. Frazer* (22) berichtet über die Fettadsorption im Dünndarm mit Diskussionen der dabei nachgewiesenen Oberflächenphänomene. Zum Abschluß erhalten wir eine experimentelle Begründung über das Verhalten von Mycobacterium phlei auf Grund der lipophilen Oberflächenstruktur, von *Sir Eric K. Rideal* und *D. M. Adams* (23).

So unterschiedlich auch die Arbeitsrichtungen nach den Titeln zu sein scheinen und zum Teil auch in den verschiedenartigen Methoden oder Objekten begründet sind, so ist die gegenseitige Befruchtung und die physikalisch-chemische Begründung der Ergebnisse Zeichen für den raschen Fortschritt des Gebietes. Von Modellversuchen wird reichlich Gebrauch gemacht. Eine Einzelbesprechung kann hier nicht gegeben werden. Die Mehrzahl der Autoren sind auf ihrem Sektor Experten mit vorzüglichen experimentellen Erfahrungen. Das mit Figuren und Abbildungen gut ausgestattete Buch ist mit einem Autoren- und Sachverzeichnis versehen. Es ist zu wünschen, daß mit ihm eine der interessantesten Arbeitsrichtungen der Kolloidforschung auch bei uns weite Verbreitung findet und zu Experimenten Anregung gibt.

A. Kleinschmidt (Frankfurt a. M.)

The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers (Die Wirkungen ionisierender Strahlung auf natürliche und synthetische Hochpolymere). Von *F. A. Bovey*-St. Paul, Minn. (Polymer Reviews, Vol. 1) XIII, 287 Seiten mit 48 Abb. und 19 Tab. (New York 1958, Interscience Publishers, Inc.) Preis: geb. $ 8.—

Der erste Band der von *H. F. Mark* herausgegebenen „Polymer Reviews" beschäftigt sich mit dem aktuellen Thema der Einwirkung ionisierender Strahlen auf makromolekulare Verbindungen. Neben Protonen-, Deuteronen-, Alpha-, Beta-, Gamma- und Röntgen-Bestrahlungen werden dabei auch Neutroneneinwirkungen beschrieben. Es erfolgt zunächst eine recht knappe Betrachtung der Erzeugung, der allgemeinen Eigenschaften, der Absorption und der Messung energiereicher Strahlen, und daran schließt eine Darlegung der Unterschiede bei radiochemischen Reaktionen in Gasen und kondensierten Systemen an, sowie eine Erläuterung der „indirekten" und der „direkten" radiochemischen Wirkungen. Die Beschreibung der radiochemischen Reaktionen von Polymeren beginnt im Kapitel III, wobei zunächst generell vor allem die wichtigen Vernetzungs-, Spaltungs- und Oxydationsreaktionen, ihre Beschleunigung und Verzögerung, sowie die physikalischen Veränderungen, die infolge dieser Reaktionen auftreten,

behandelt werden. Die darauf im Kapitel IV folgende statistische Behandlung der Vernetzungsreaktionen ist nicht nur im Rahmen des vorliegenden Buches von Interesse, da sie auch bei andersartigen, nicht durch Bestrahlung verursachten Vernetzungsreaktionen Anwendung finden kann. In den sechs übrigen Kapiteln des Buches werden dann die radiochemischen Reaktionen der verschiedenen makromolekularen Verbindungen spezieller betrachtet, wobei nacheinander die Kohlenwasserstoffe (Kap. V), die sauerstoffhaltigen Polymeren, wie Polyacrylate und Polyvinylalkohole (Kap. VI), die halogenhaltigen Polymeren (außer Neopren) (Kap. VII), die Kautschukpolymeren (Kap. VIII), die Kondensationspolymeren (Kap. IX) und die natürlichen makromolekularen Verbindungen, soweit sie nicht schon in den vorhergehenden Kapiteln miterfaßt wurden, besprochen werden. Im Anhang findet man noch eine nützliche Zusammenstellung der bei den verschiedenen Polymeren vorherrschenden Reaktionen und der jeweiligen Spaltungs- bzw. Vernetzungsenergien. – Die Monographie erhebt keinen Anspruch darauf, eine erschöpfende Darstellung zu sein, der Verfasser hat sich aber sehr bemüht, die wesentliche – trotz der Neuheit des Gebietes schon sehr umfangreiche – Literatur, vor allem die neueren Datums (bis 1956), umfassend zu berücksichtigen, wobei insgesamt etwa 490 Literaturstellen zitiert werden, und er gibt einen guten Überblick über die auf diesem aussichtsreichen Forschungsgebiet vorhandenen Kenntnisse, ohne dabei jedoch zu vergessen, auch die natürlich noch vorhandenen großen Lücken zu erwähnen. Jedem, der sich mit der Einwirkung energiereicher Strahlen auf Hochpolymere beschäftigt, kann das Buch ein wichtiges Hilfsmittel sein, und es kann sicher auch vielen, die sich mit makromolekularer Chemie allgemein beschäftigen, wertvolle Anregungen geben. *M. Cherubim* (Hannover)

Polyäthylen und andere Polyolefine. Von *H. Hagen*-Maximiliansau. XII, 224 Seiten mit 55 Abb. und 38 Tab. (Hamburg 1958, Brunke Garrels Verlagsbuchhandlung). Preis: geb. DM 22,—.

Es ist begrüßenswert, daß zu den bisherigen ausführlichen Behandlungen in angelsächsischer Sprache nun auch ein Buch für den deutschen Leser über Polyäthylen vorliegt. Polyäthylen ist infolge seiner ausgezeichneten und weit variierbaren Eigenschaften derjenige Kunststoff, der heute schon in der Anwendung fast an der Spitze aller Kunststoffe liegt.

Behandelt werden Herstellung, chemische und physikalische Eigenschaften und Verarbeitung. Auch dem chemisch abgewandelten Polyäthylen sind einige Seiten gewidmet. Der Text ist mit anschaulichem und gutem Abbildungsmaterial erläutert. Viele Werte sind auch im Vergleich zu anderen Kunststoffen in Tabellen zusammengestellt. Die Literaturangaben, insbesondere auch die Angaben der einschlägigen Patente, sind ausführlich gehalten, so daß man bei dem knapp gehaltenen Text jederzeit interessierende Punkte nachzuschlagen imstande ist. Sehr plastisch und klar sind die Verarbeitungsmöglichkeiten und Verfahren erläutert. Anläßlich der Behandlung des Niederdruckpolyäthylens werden neben dem *Ziegler*-Verfahren auch die neuesten *Natta*schen Gedankengänge behandelt.

Bei den physikalischen Eigenschaften vermißt man etwas die Aufnahme der mechanischen Dämpfungs- und der dielektrischen Verlustwinkelkurven; insbesondere erstere sind immerhin für die verschiedenen Polyäthylenarten und ihre Unterscheidung von Interesse.

Insgesamt ist das Buch als eine wertvolle Vervollständigung des Schrifttums auf dem Gebiet moderner Kunststoffe zu betrachten. Der niedrige Preis bei guter, geschmackvoller Ausführung erleichtert seine Anschaffung.

F. H. Müller (Marburg)

Protides of the Biological Fluids (Proteide biologischer Flüssigkeiten) 6th Colloquium 1958. Herausgegeben von *H. Peeters*-Brügge. IX, 330 Seiten mit 166 Abb. und 50 Tab. (Amsterdam 1959, Elsevier Publishing Company). Preis: geb. hfl. 24.—

Das hervorragend redigierte und ausgestattete Buch enthält 50 Vorträge und 2 kurze Gespräche am runden Tisch vom 6. Eiweiß-Colloquium in Brügge (Mai 1958). Hauptthemen waren u. a.: Immunologische Untersuchungen von Plasmaproteinen – Makroglobuline – Zusammenhänge zwischen Eiweißkörpern und Fortpflanzung, Verdauung, Funktion des Zentralnervensystems – Proteine bei besonderen Erkrankungen – therapeutische Anwendung von Aminosäuren – methodische Fragen der Eiweißchemie. Die meisten Vorträge sind gut mit Bildern und Tabellen ausgestattet. Sie ermöglichen mit ihren kurzen Literaturverzeichnissen eine Orientierung auch über die engeren Themen hinaus. Das Buch läßt die nach Umfang und Niveau von Jahr zu Jahr wachsende Bedeutung der Eiweißsymposien am St. Jans-Hospital erkennen. *Gross* (Marburg/L.)

Introduction to Paperelectrophoresis and Related Methods (Einführung in die Papierelektrophorese und verwandte Methoden). Von *M. Lederer*-Paris. 2. Auflage. X, 213 Seiten mit 74 Abb. und 31 Tab. (Amsterdam 1957, Elsevier Publishing Company). Preis: geb. hfl. 20,—.

Die Papierelektrophorese hat sich in den letzten Jahren als eine sehr brauchbare analytische und mikropräparative Methode in der Chemie und Biochemie erwiesen, so daß eine gesonderte Behandlung dieses Arbeitsgebietes im Rahmen einer Einführung mehr als notwendig erscheint. Es ist dem Verfasser gelungen, in kurzer prägnanter Form den Leser mit der Theorie und Praxis dieser Methode vertraut zu machen. Vor allem verdient hervorgehoben zu werden, daß weniger Wert gelegt wurde auf eine lückenlose Aufzählung sämtlicher bisher durchgeführter Trennungen – nach Art eines Handbuches – als mehr auf prinzipielle Hinweise der diesem Verfahren innewohnenden Variationsmöglichkeiten und Anwendungsbreite. Die kritische Besprechung der verschiedenen Apparatetypen und der vielfältigen Arbeitstechnik erleichtern dem Nichteingeweihten die zu treffende Wahl. Zu kurz und einseitig behandelt sind zweifellos Weiterentwicklung und Vorzüge der neuerdings in den Vordergrund tretenden Hochspannungs-Elektrophorese. Obwohl das Buch also nur als Übersicht gedacht ist, sind in mehreren Kapiteln Beispiele für die Trennung nieder- und hochmolekularer Substanzen und ihre Sichtbarmachung bzw. Analyse beschrieben und die wichtigsten Literaturhinweise beigefügt. Zu den aufgeführten Stoffklassen gehören: Organische Säuren, Kohlenhydrate und andere Hydroxy-Verbindungen, Stickstoffverbindungen –, darunter natürlich vor allem Aminosäuren –, Phosphorester, Antibiotika, Triterpenoide, Steroide, Farbstoffe und anorganische

Ionen, vor allem Schwermetalle. Die Trennung und quantitative Bestimmung von Proteinen ist nur im allgemeinen Rahmen besprochen ohne eine ausführliche Diskussion der klinischen Probleme, da diese meist in speziellen Zusammenfassungen zu finden sind. Das Buch bespricht abschließend die Anwendung anderer Trägersubstanzen in der Elektrophorese wie Gele (Agar-Elektrophorese), Stärke oder Zellulose, sowie Glaspulver. Die Bedeutung der Elektrophorese mit Trägerschichten liegt in der präparativen Anwendung. Für das Interesse, das dieses Buch gefunden hat, spricht die rasch nachfolgende Zweitauflage.

G. Pfleiderer (Frankfurt a. M.)

Das Mikroskop. Seine wissenschaftlichen Grundlagen und seine Anwendung. Von *A. Ehringhaus*. 5. Auflage von *L. Trapp*-Oberkochen. 144 Seiten mit 94 Abb. (Stuttgart 1958, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft). Preis: geb. DM 10,80.

Die neue Auflage des *Ehringhaus*schen Büchleins stellt für Benutzer des Mikroskops ein bemerkenswertes Ereignis dar und das besonders in dieser Fassung, da es in zweckmäßiger Ausstattung wieder als leicht faßlicher, aber wissenschaftlich gründlicher Leitfaden zum Gebrauch des Instruments erscheint. Ist die Darstellung aus den bisherigen Auflagen auch beibehalten, so erfreuen doch viele Ergänzungen (so zu bildebnenden Objektiven, Phasenkontrast usw.) und neue Fassungen bis zu veränderter Stoffanordnung. Bei der Knappheit der Darstellung hilft ein gut ausgewähltes Literaturverzeichnis zum Vordringen zu Details. Nach Darlegung begrifflicher und geometrisch-optischer Grundlagen werden in den folgenden Abschnitten Lupe und Mikroskop, die wellenoptische Abbildungstheorie und Teile des Mikroskops und dessen Handhabung behandelt. Interessant sind hier anzustellende Experimente zur Bestätigung der *Abbé*schen Theorie und zu Fragen der Auflösung und Objekttreue. Weiter werden betrachtet die Beleuchtungsverfahren und die Hilfsapparate, die Stereomikroskope und Messungen, optische Konstanten und Leistungsprüfungen des Instruments. Besonders an Anfänger wenden sich die Regeln für mikroskopische Beobachtung und praktische Winke für die Behandlung des Instruments; auch wird gezeigt, wie man bei *Köhler*scher Beleuchtung oder bei richtiger Dunkelfeldbeleuchtung vorgeht, ein Phasen- oder ein Fluoreszenzmikroskop bedient, wie mit polarisiertem Licht auf Ortho- oder Konoskop eingestellt wird usw. Bei der gar zu knappen Fassung vielleicht unnötig erscheint der Abschnitt über die Zurichtung von Präparaten, der einschlägige Ratschläge nicht entbehrlich machen kann. Sicher macht die zunehmende Häufigkeit der Anwendung mikroskopischer Untersuchungen das Erscheinen eines solchen Führers wertvoll.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Durchlichtmikroskopie. Geräte und Verfahren. Von *L. Otto*-Jena. 472 Seiten mit 365 Abb. und 20 Tafeln (Berlin 1959, Verlag Technik). Preis: geb. DM 29,60.

Der Benutzer dieses Lehrbuchs praktischer Mikroskopie für durchfallendes Licht wird gern zugestehen, wie es das Ziel erreichen hilft, zur „Kunst des Mikroskopierens" zu führen und das Instrumentarium bis zur vollen Leistungsfähigkeit auszuschöpfen. So wendet sich das Buch gleichermaßen an Anfänger und Fortgeschrittene in der gründlichen Beschreibung der anzuwendenden Geräte und ihrer Teile, wie in der Darlegung ihrer fehlerfreien Anwendung, die an vielen Stellen des Werkes im Vordergrunde steht. Überaus nützlich sind auch bis in die jüngste Zeit vorstoßende Informationen über die im Handel befindlichen Ausführungen, wobei keineswegs allein solche der Firma *Zeiss*, deren Mitarbeiter in Jena der Verfasser ist, abgebildet werden. Nach einführenden Abschnitten der optischen Grundlagen und der *Köhler*schen Beleuchtung werden im Kapitel vom Mikroskop einzeln dessen Teile unter Berücksichtigung entstehender Bildfehler und der für bestimmte Aufgaben zu wählenden Bauarten behandelt. Der Abschnitt über die Untersuchungsverfahren befaßt sich nicht nur mit den heute gebräuchlichen Arbeitsweisen (Phasenkontrast, Dunkelfeld, Fluoreszenz, Polarisationsmikroskopie ebenso wie mikroskopisches Messen und Zählen, Stereomikroskopie, Mikrurgie), sondern gibt auch kurze Hinweise zur Auflicht-, Interferenz-, Ultraviolett-, Infrarot-, Elektronen- und Röntgenmikroskopie ebenso wie zur Beugungs-, Ultraschall-, Zentrifugen- und Schlierenmikroskopie und zu der neuerdings für die Mikroprojektion wichtigen Verstärkung der Lumineszenzbilder in der Fernsehmikroskopie. Reich an praktischen Ratschlägen ist auch das Kapitel der Wiedergabeverfahren, das in jene der Projektion, der Mikrophotographie und zeichnerische Darstellung aufgegliedert wird. Abgeschlossen werden die Ausführungen durch einen interessanten historischen Abschnitt, eine Zusammenstellung praktischer „Faustregeln" betr. Abbildungsmaßstab, Auflösung, Bilddurchmesser, Deckglasdicke, Schärfentiefe, förderliche Vergrößerung und viele andere einschlägige Zahlenbeziehungen, ein 27 Seiten umfassendes Verzeichnis weiterführender Literatur und ein Register, durch welches schnell zu auftauchenden Fragen gefunden wird. An Druckfehlern sind mir nur leicht kenntliche (wie Fehlen des „th" in Kathode) aufgestoßen. Daß das Buch seinen Weg zum Benutzer finden wird, ist sicher zu erwarten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Chemische Technologie. Band I. Von *K. Winnacker*-Königstein und *L. Küchler*-Frankfurt a. M. 2. Auflage. XXIII, 767 Seiten mit 321 Abb. und 104 Tab. (München 1958, Carl Hanser Verlag). Preis: geb. DM 78,—.

Das fünfbändige Handbuch hat sich als Standardwerk der Chemischen Technologie so bewährt, daß nach wenigen Jahren eine neue Auflage nötig wurde. Für diese 2. Auflage ist anstelle *E. Weinyaertner* Prof. *Küchler* als Herausgeber gewonnen worden. Überall bemerkt man bereits beim ersten Durchblättern der inzwischen vorliegenden beiden Bände die bessernde Hand dieses Herausgebers. Die Bezifferung der Kapitel und Unterabschnitte erleichtert die Übersicht wesentlich, sowie Vor- und Rückverweisungen. Schrifttumsübersichten sind im Anschluß an die Abschnitte oder Untergruppen gebracht, was begrüßenswert ist; denn dadurch konnten Fußnoten auf sachliche Hinweise beschränkt und die Textgestaltung vielfach straffer durchgeführt werden.

Nachdem sich die Einteilung des Gesamtwerkes bewährt hat, soll sie im wesentlichen auch in der neuen Auflage beibehalten werden. So bringt der 1. Band vor den Einzelgebieten der Anorganischen Technologie wieder die jetzt 200 S. füllende Verfahrenstechnik von *S. Kießkalt*. Hier ist gegenüber der 1. Auflage vieles verbessert worden, insbesondere wurden Wesen und Entwicklung der Verfah-

renstechnik, ihr Rahmen und ihre wissenschaftliche Organisation sowie Ausbildungsfragen und ein System des Gebietes als Einleitung vorangestellt. Das ist erfreulich, weil dadurch dem Chemiker die Notwendigkeit nahegebracht wird, sich mit diesem Teil der Chemischen Technologie zu beschäftigen. Manches, was an diesem Abschnitt in der 1. Auflage ergänzungsbedürftig erschien, ist verbessert und auf neuesten Stand gebracht. Der Apparatebau ist mehr berücksichtigt und nun auch in der Überschrift genannt. Vielleicht sollte die ingenieurmäßige „Verfahrenstechnik" noch besser gegen die „Chemische Verfahrenstechnik" (Unit Operations) abgegrenzt werden. Einige Abschnitte wurden neu aufgenommen, so das Kapitel über Fließbett-Technik (I.5), das als gelungen bezeichnet werden kann. Es stände allerdings wohl besser an späterer Stelle, wie beispielsweise im Ullmann, Bd. I. Das Kap. I.8 über Messen und Regeln ist entbehrlich, da wohl in Band 5 wieder ähnlich wie in der 1. Auflage das Wesentliche hierüber niedergelegt wird und es dort besser hinpaßt.

Daß im Rahmen der Verfahrenstechnik als 1. Abschnitt ihrer physikalisch-technischen Grundlagen die Rheologie ihren besonderen Platz (Kap. 2.1) erhalten hat, wird den Leser dieser Zeitschrift besonders freuen. So macht dieser gute Überblick auf 30 Seiten mit allen rheologischen Erscheinungen, die für die Chemische Technik wichtig sind, und rechtzeitig mit Korngrößenverteilungen und z. B. feinverteilten heterodispersen Stoffen bekannt. Bei der Messung der Viskosität dürfte der Hinweis „meist mit Kapillar- oder Fallkugelviskosimetern" unvollständig sein, wie auch bei Einbaumeßgeräten *Meskat* nur einmal zitiert ist und das Rotationsviskosimeter erst auf der nächsten Seite erscheint. Die Thixotropie ist kurz behandelt. Auch Grenzflächenerscheinungen in Feinverteilungen sind knapp, aber sehr gut besprochen und vieles gegenüber der 1. Auflage klarer und übersichtlicher, so *Rammler-Bennet*-Diagramme und die Aufnahme eines Abschnittes über Meßverfahren an technischen Feinverteilungen und ihr Zusammenhang mit technischen Stäuben. Verbessert ist auch der Abschnitt Wärmeübertragung in der Verfahrenstechnik (2.3), die Besprechung der Muldenschwingmühle und der *Wheeler*-Mühle, auch die Weichzerkleinerung. Manche Abschnitte sind im wesentlichen unverändert geblieben, so der über Trocknen.

Neu aufgenommen ist eine über 100 Seiten füllende „Chemische Reaktionstechnik" von *K. Dialer*, *F. Horn* und dem Herausgeber. Es sind Bedenken laut geworden, ob dieser Abschnitt mit weitgehend physikochemischer Betrachtungsweise über die Grundbegriffe der chemischen Reaktion und der Reaktionsführung in ein Werk über Chemische Technologie gehört. In der vorliegenden Form ist die Berechtigung hierfür erwiesen. Aufbauend auf den zurückliegenden Arbeiten der Schule *Eucken*, insbesondere *Damköhler*, ist mit großem Geschick die für den Durchschnittschemiker schwierige Materie ausgezeichnet dargestellt. Überall ist der Zusammenhang dieser theoretischen Grundkenntnisse der Reaktionskinetik und Technischen Reaktionsführung mit den Möglichkeiten ihrer praktischen Verwendung für Vorausberechnungen gezeigt. Die Berechnung technischer Reaktionsapparate mit ihren Grundformen, kennzeichnenden Merkmalen und in Gegenüberstellung von kontinuierlichem, halbkontinuierlichem und diskontinuierlichem Betrieb zeigt dieses besonders gut. Es wäre wünschenswert, daß gerade dieser Teil des 1. Bandes für die chemisch-technische Ausbildung der Studierenden beachtet und vom praktisch tätigen Chemiker fleißig benutzt würde. Man kann den genannten Verfassern besonders dankbar sein, daß sie diesen klaren Überblick auf verhältnismäßig engem Raum gegeben haben. Auch das Literaturverzeichnis mit über 130 Zitaten erscheint besonders sorgfältig bearbeitet.

Wie in der 1. Auflage enthält der Band I Wasser, Kalichemie, Kochsalz, Soda und Pottasche, Borverbindungen, Chlor und Fluor mit ihren anorganischen Verbindungen und die Peroxyverbindungen. Verschiedene Stoffe, die in den letzten Jahren technisches Interesse gefunden haben, wurden neu aufgenommen, auch die Ammoniak-Soda-Verfahren von *Funkert* und von *Rupp* und die verschiedenen Anwendungen von Natriumamalgam sowie Autoxydationsprozesse zur Wasserstoffperoxydherstellung. Gütevorschriften für Kesselspeisewasser sind zusammengefaßt und diesmal auf Spezialliteratur für diese und Dampfqualität hingewiesen und eine früher gegebene Tabelle zur Berechnung aggressiver Kohlensäure weggelassen, wodurch etwa 8 Seiten eingespart wurden. Auch das Kapitel Kaliindustrie ist in erfreulicher Weise straffer disponiert und durch einige Umstellungen übersichtlicher. Hinzugekommen sind die Flotation und Verfahren zur Entfernung von Magnesium und Kalzium aus der Sole mit einem guten Schema; die künstliche Solegewinnung und die Produktionsstatistik sind vervollständigt. Eine erfreuliche Bereicherung der Borverbindungen stellt die Tabelle über ihre Verwendungszwecke dar sowie die Besprechung der Boranate.

Bei der Nomenklatur von Salzen, die in einem derartigen Handbuch möglichst eindeutig gewählt werden sollte, ist wünschenswert, daß Bezeichnungen wie Chlormagnesium u. ä. zugunsten von Magnesiumchlorid überall ausgemerzt werden, wie es in den Überschriften erfolgt ist, wohingegen z. B. Bromeisen berechtigterweise beibehalten wurde. Auch Fluoroborat statt Fluorborat wäre empfehlenswert.

Der Abschnitt Edelgase wurde völlig umgeschrieben, er ist wesentlich übersichtlicher geworden durch Weglassen von nicht unmittelbar Dazugehörigem und Übernahme von klaren Schemata. Besonders vorweggenommen ist die Verflüssigung und Trennung von Gasen ganz allgemein, und auch dies ist zu begrüßen, zumal es mit einer sorgfältigen Durcharbeitung der Darstellung aus der 1. Auflage verbunden ist. Durch die Neugliederung sind die Hauptverfahren der Luftzerlegung in historischer Reihenfolge nun hintereinander und übersichtlich dargestellt. Hierdurch hat der gesamte Abschnitt gewonnen.

Der Druck erfolgte in bewährter Weise. Das Papier ist, den Zeitumständen entsprechend, besser als in der 1. Auflage. In diesem 1. Bande sind auch eine Reihe von Abbildungen durch bessere und neuere ersetzt. Dies hätte vielleicht noch mehr geschehen können, z. B. bei Bild 23: Schneckenbauarten. Hier müßte übrigens die doppelte Unterschrift wegfallen.

Allen Beteiligten schuldet man Dank dafür, daß sie diese 2. Auflage sorgfältig bearbeitet haben. Das Werk wird sich auch in der neuen Form als zuverlässiger Ratgeber und bei der Vermittlung

moderner chemisch-technologischer Kenntnisse bestens bewähren. Es ist ihm weiteste Verbreitung zu wünschen.

G. Schiemann (Hannover)

Chromatographie mit Aluminiumoxyden. 2. Auflage. 24 Seiten (Eschwege 1958, M. Woelm). Ohne Preisangabe.

Es handelt sich um eine Zusammenstellung von Anweisungen zum Gebrauch der von der Firma gelieferten Aluminiumoxyde bei chromatographischen Arbeiten (16 Vorschriften) mit einigen Literaturangaben.

F. H. Müller (Marburg)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Andrews, R. D.-Cambridge: **Transactions of the Society of Rheology, Vol. II.** 314 Seiten mit 121 Abbildungen und 25 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 8,50.

Aston, J. G. u. *J. J. Fritz*: **Thermodynamics and Statistical Thermodynamics.** XIV, 556 Seiten mit 36 Abbildungen und 106 Tabellen (New York 1959, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 8.25.

Prigogine, I.-Brüssel: **Advances in Chemical Physics, Volume II.** IX, 412 Seiten mit 44 Abbildungen und 30 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 11.50.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Tretner, W. (Inst. f. theoret. Physik der T.H. Darmstadt). **Existenzbereiche rotationssymmetrischer Elektronenlinsen.** (Optik **16**, 155–184, 1959.)

Mit Hilfe der Variationsrechnung wird ermittelt, in welcher Weise die Wertbereiche von Farb- und Öffnungsfehlern durch Parameter des Feldes und optische Kenngrößen bestimmt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Garrod, R. I. u. *J. F. Nankivell* (Aeronautical Res. Labs., Melbourne, Australien). **Einige Bemerkungen über die bei der Elektronen-Stereo-Mikroskopie erreichbare Genauigkeit.** (Optik **16**, 27–29, 1959).

In Widerlegung der Meinung von *Helmcke* und *Orthmann*, nach der die genaue Bestimmung des Konvergenzwinkels der entscheidende Faktor für die Genauigkeit der Tiefenbestimmung in der stereo-elektronenmikroskopischen Technik sein soll, wird gezeigt, daß für geringe Tiefen der hauptsächliche Fehler durchaus durch das Kippen des Objekts in der stereographischen Technik bedingt sein kann. Bei der Diskussion der möglichen Fehler wird festgestellt, daß die Genauigkeit für die Tiefenunterschiede von mehr als etwa 1000 Å wahrscheinlich nicht besser als 5% ist, und daß sie sich für kleiner werdende Tiefenunterschiede rasch verschlechtert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Orofino, T. A. und *P. J. Flory* (Dept. of Chem., Cornell Univ. Ithaca, N. Y., USA). **Der zweite Virialkoeffizient für Polyelektrolyte. Theorie und Experiment.** (J. Phys. Chem. **63**, 283–290, 1959.)

Es wird eine theoretische Gleichung für den zweiten Virialkoeffizienten von Polyelektrolyten in salzhaltigen Lösungen abgeleitet. Dabei wird vorausgesetzt, daß jedes Volumenelement im Bereich des Polymerenmoleküls mit der äußeren Lösung im *Donnan*-Gleichgewicht steht, und daß eine *Gauss*sche Verteilung der Kettenelemente rings um den Schwerpunkt des Moleküls besteht. Einige aus der Theorie berechneten Parameter wurden mit solchen verglichen, die aus Lichtstreuungsmessungen an wäßrigen Lösungen von Polyacrylsäure unter NaCl-Zusatz sowie von Polystyrol-*p*-sulfonsäure (K-Salz) unter KCl-Zusatz ermittelt wurden. Die Übereinstimmung ist qualitativ befriedigend. Abweichungen dürften mit dem Einfluß der Ladung der Ketten auf die osmotische Aktivität der kleinen Ionen zusammenhängen *H. Lange* (Düsseldorf)

Fujita, H. (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wisc., USA). **Gehemmte Diffusion in Dreikomponentensystemen mit Flüssigkeiten, die in Wechselwirkung miteinander stehen.** (J. Physic. Chem. **63**, 242–248, 1959.)

Es werden die exakten Lösungen abgeleitet für eindimensionale gehemmte Diffusion in einem Dreikomponentensystem mit Flüssigkeiten, die aufeinander Wechselwirkungen ausüben. Es werden ähnliche Annahmen gemacht, wie sie auch für die Untersuchungen der freien Diffusion in einem solchen System angewandt wurden. Es wird ferner angenommen, daß das System zwei in Ionen dissoziierte Körper gelöst enthält und daß die spezifische Leitfähigkeit der Lösung eine lineare Funktion der Konzentration beider gelöster Körper sei. Diese Annahmen verbindend mit den exakten Lösungen der Gleichungen der basischen Diffusion werden zwei Methoden beschrieben, die die Auswertung der Haupt- und der Querrichtungsdiffusionskoeffizienten des Systems erlauben. Für die Elektrolytlösung wurde zur Messung die spezifische Leitfähigkeit ausgewählt; gemessen wird an einigen festen Punkten entlang der Zelle. Die angegebenen Gleichungen können auch auf ternäre Lösungen von Nichtelektrolyten angewandt werden und geben Werte, die linear von der Konzentration des Gelösten abhängen, die ihrerseits genau gemessen werden kann. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Schulz, G. V. u. *Wo. H. Kuhn* (Inst. für Physik. Chem. der Univ. Mainz). **Zur Kinetik des Einstellvorganges im Osmometer. I.** (Makromol. Chem. **29**, 220–225, 1959.)

Es wird aufgezeigt, welche Bedeutung die Durchlässigkeit osmometrischer Membranen hat, wenn man das mittlere Molekulargewicht von gelösten Makromolekülen sehr unterschiedlicher Größe bestimmen will. Die Möglichkeit zur Berechnung des Dialysefaktors wird dargelegt und die theoretische Berechnung durch praktische Beispiele, hier die Messung des osmotischen Druckes verschiedener Polymerisate von Methacrylsäuremethylester in Methyläthylketon an 3 verschieden feinen Membranen, unterstützt. Es wird gezeigt, daß die Membranen jeweils nur für scharf umgrenzte Systeme brauchbar sind.

E. Best (Frankfurt. M.)

Gehatia, M. u. *E. Katchalski* (Dept. of Biophysics, Weizmann Inst. of Sci. Rehovot, Israel). **Brownsche Bewegung im Zentrifugalfeld.** (J. chem. Physics **30**, 1334–1339, 1959.)

Der kombinierte Prozeß aus Sedimentation und Diffusion der Makromolekeln im Zentrifugalfeld wurde phänomenologisch betrachtet. Für jedes einzelne gelöste Teilchen wurde eine stochastische Gleichung aufgestellt, in die zwei voneinander unabhängige Geschwindigkeiten eingehen: Die Diffusions- und die Sedimentationsgeschwindigkeit. Mit Hilfe des „zentralen Grenzwert-Theorems unter *Lindeberg*-Bedingungen" wurde die Formel für die Verteilung der Teilchen in einer Ultrazentrifugen-Küvette abgeleitet. Ein Transformationsweg konnte gefunden werden, der es gestattet, die Gleichungen der Diffusion in diejenigen für die Diffusion im Zentrifugalfeld umzuwandeln. Die Ausdrücke für die Konzentrationen in Zellen mit rechteckigem oder sektorförmigem Querschnitt lassen sich leicht aufstellen; sie lösen die entsprechenden Kontinuitätsgleichungen und erfüllen das Prinzip von der Erhaltung der Menge der gelösten Teilchen in der Zelle. Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich sowohl die Sedimentation wie auch die Diffusionskonstante aus der Form der experimentellen Sedimentationskurve ermitteln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hartmann, H. u. *R. Jaenicke* (Inst. f. physik. Chem. d. Joh.-Wolfg.-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.). **Über das dielektrische Analogon der Strömungsdoppelbrechung. 3. Das dielektrische Verhalten unpolarer Flüssigkeiten im Strömungsfeld.** (Z. physik. Chem., N. F. **19**, 227–347, 1959.)

Niedermolekulare unpolare Flüssigkeiten zeigen im Strömungsfeld eine von Strömungsgefälle und Temperatur abhängige Abnahme der DK, deren Betrag annähernd mit den aus Messungen der Strömungsdoppelbrechung gewonnenen Daten übereinstimmt. Das dielektrische Strömungsverhalten läßt sich auf Grund der beobachteten Linearität des Zusammenhanges zwischen der DK-Änderung und dem Strömungsgradienten durch eine „dynamoelektrische Konstante" $K = -\frac{\Delta\varepsilon}{G}$ (G = Geschwindigkeitsgradient) charakterisieren. K wird für eine Anzahl von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen angegeben. Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstante erlaubt Rückschlüsse auf die Flüssigkeitsstruktur, wie am Beispiele von Benzol nachgewiesen wird. Das Phänomen läßt sich in völliger Analogie zu den strömungsoptischen Erscheinungen als Orientierungsphänomen erklären und setzt die Anisotropie der Deformationspolarisation voraus, die zusammen mit der geometrischen Anisotropie auch quantitativ die Interpretation der experimentellen Ergebnisse ermöglicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hughes, R. E. (Dept. of Chem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA) u. *J. L. Lauer.* **Charakterisierung von Polymerstrukturen durch helikale Gitternetze.** (J. chem. Physics **30**, 1165 bis 1170, 1919.)

Die Ausdehnung einer Polymerenkette über viele benachbarte Elementarzellen innerhalb eines Kristallits setzt eine bestimmte Beziehung zwischen der kristallographischen Translations-Identitätsperiode und der strukturellen Identitätsperiode innerhalb der Kette voraus. Diese Beziehung läßt sich allein durch die Beschreibung der Kettenstruktur mittels eines helikalen Gitternetzes ausdrücken. Die Kettenstrukturen der Polymeren im kristallinen Zustand sind so einfach durch die Strukturdaten eines Netzpunktes zu definieren. Durch Einführung von Einschränkungen hinsichtlich der Bindungsabstände und der Winkel wird die Anzahl der möglichen Netze für eine gegebene Translations-Identitätsperiode reduziert. Ein-Atom-Strukturen werden genauer betrachtet, und die Erweiterung dieser Modelle auf Viel-Atom-Strukturen wird aufgezeigt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Inagaki, H. u. *M. Hirami* (Inst. f. chem. Forsch. d. Univ. Kyoto, Japan). **Über den osmotischen Druck von Polyelektrolytlösungen mit Zusatzsalz.** (Z. Elektrochem. **63**, 419–427, 1959.)

Bei geringem Zusatz von Natrium- bzw. Calciumchlorid verläuft der osmotische Druck einer Lösung von zellulosegluconsaurem Natrium nicht mehr linear proportional zur Polymerenkonzentration. Die sich bei der funktionellen Darstellung ergebende Kurve ist dann stark nach oben gekrümmt. Ausgehend von dieser Erscheinung wurde eine Gleichung für den osmotischen Druck der Polyelektrolytlösung unter Anwendung der *Donnan*schen Theorie abgeleitet. Diese berücksichtigt zwei Effekte, nämlich das ausgeschlossene Volumen des Makroions, durch welches die Konzentration der permeierenden Ionen höher als die stöchiometrische erscheint, ferner die Gegenionenassoziation mit den Makroionen. Eine Gleichung für den Dissoziationsgrad des Makroions wurde unter der Annahme abgeleitet, daß die *Donnan*sche Theorie für das Membrangleichgewicht an der Innen- und Außenseite der räumlichen Ausdehnung des Makroions noch gültig ist. Die Gültigkeit dieser Gleichungen konnte bei Experimenten mit geringem Salzzusatz bestätigt werden, bei relativ großem Salzzusatz traten jedoch Abweichungen auf. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kestlicher, D. **Das Ausfließen nicht Newtonscher Flüssigkeiten.** (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] **14** (101), 245–258, 1958.)

Nach Diskussion der Kriterien nicht-*Newton*scher Flüssigkeiten und ihrer verschiedenen möglichen Arten wird das Ausfließen einer plastischen Flüssigkeit aus einer zylindrischen Führung theoretisch untersucht. Die sich bei der funktionellen Darstellung des Verhältnisses zwischen vorliegendem und ursprünglichem Tangentialdruck in Abhängigkeit von einer definierten dimensionslosen Zahl Z ergebende Kurve läßt sich in drei Abschnitte aufteilen, die durch einfache Gleichungen erfüllt werden. Weiter sind die entsprechenden Ausdrücke für Druckverlust und Ausflußgeschwindigkeit aufgeführt, die den Übergang von laminarer in turbulente Strömung für solche Flüssigkeiten wiedergeben. An drei Anwendungsbeispielen (einer Zementanrührung, Papierbrei und Abwasser) wird die Leistungsfähigkeit der theoretisch abgeleiteten Gleichungen bestätigt. Für Rotationsviskosimeter mit koaxialen Zylindern werden die für die Messung plastischer Flüssigkeiten notwendigen Formeln angegeben, deren Bedeutung am Falle einer Mehlsuspension demonstriert wird. Da für andere nicht-*Newton*sche Flüssigkeiten (pseudoplastische und dilatante) die mathematische Analyse sehr kompliziert ist, wird der Weg zu einer Näherungslösung bei Anwendung eines Rotationsviskosimeters aufgezeigt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kodera, K. u. *Y. Onishi* (Dept. of Chem. Fac. of Industr. Arts, Kyoto Technical Univ., Sakyo-ku, Kyoto, Japan). **Molekelquerschnitte bei der Bestimmung der spezifischen Oberflächen von festen Körpern. 1. Ruß.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 356–361, 1959.)

Die Adsorption verschiedener Gase an Ruß wurde in der gleichen Apparatur unter ähnlichen experimentellen Bedingungen bestimmt. Die spezifischen Oberflächen des Adsorbens wurden dann jeweils berechnet, und die Werte wurden miteinander verglichen, ebenso mit demjenigen, der sich bei der elektronenmikroskopischen Bestimmung ergab. Hieraus und bei Berücksichtigung der zweidimensionalen *Van der Waals*-Konstante von Argon wurden dann die Molekelquerschnitte für jedes einzelne der adsorbierten Gase bestimmt unter der Annahme, daß diese die entsprechenden Adsorbensoberflächen ausfüllen würden. Die Ergebnisse zeigen, daß Argon und Stickstoff die für Adsorptionsversuche bestgeeigneten Gase sind. Mit Sauerstoff und *n*-Butan sind ebenfalls befriedigende Ergebnisse zu erzielen, während im Falle von Kohlendioxyd in manchen Fällen die Werte stark streuen können. Letztere Anomalie läßt sich durch den Oberflächenzustand des Rußes erklären. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

McCormick, G. u. *W. Gordy* (Dept. of Physics., Duke Univ., Durham, N. C., USA). **Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen über die Strahlenschädigung bei Peptiden.** (J. physic. Chem. **62**, 783–789, 1958.)

An einer Reihe von Di-, Tri- und Tetrapeptiden, sowie einigen substituierten Aminosäuren wurde der Einfluß ionisierender Strahlung auf die Molekelstruktur durch Aufnahme der Elektronenspin-Resonanz-Diagramme verfolgt. In den meisten Fällen trat Hyperfeinstruktur der Resonanz als Folge der Wechselwirkung zwischen dem Spin des freien Elektrons und den Spinen der Wasserstoffkerne auf. Im allgemeinen waren die Diagramme bei den einzelnen Substanzen verschieden, ebenso wichen sie meist von denjenigen ab, die man bei Röntgenstrahleneinwirkung auf ihre Bausteinaminosäuren oder auf Proteine erhielt. Es wurde versucht, aus der Protonen-Hyperfeinstruktur einige der entstehenden freien Radikale zu identifizieren. Bei einigen Peptiden wurde die Resonanz durch Sauerstoff unterdrückt, bei anderen wiederum wurde dadurch eine Strukturänderung erreicht. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß bestimmte Gruppen, die als Baustein eines Polypeptides oder Proteins entweder Schwefel oder einen Tyrosinring enthalten, andere Bezirke dieser Substanz vor Strahlenschäden zu schützen vermögen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

McNutt, J. E. u. *G. M. Andes* (Engineering Res. Lab., Engineering Dept., E. I. du Pont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Del., USA). **Zusammenhang zwischen Kontaktwinkeln und Grenzflächenenergien.** (J. chem. Physics **30**, 1300 bis 1303, 1959.)

Es wird gezeigt, daß trotz der in den letzten Jahren wiederholt aufgetretenen Kritik die altbekannte Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel und den spezifischen freien Energien der drei längs einer Linie zusammentreffenden Oberflächen korrekt ist. Diese Beziehung wird für solche Systeme, die analytisch beschrieben werden können, streng in Einzelheiten abgeleitet. Die ziemlich allgemeine Ableitung von *Gibbs* wird ebenfalls überprüft. Die mancherorts aufgeführten Fehler in den Ableitungen werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nakagaki, M. u. *K. Osagawa* (Fac. of Sci. of Living, Osaka City Univ., Nishi-ku, Osaka, Japan). **Eindringen von Flüssigkeiten in Filtrierpapier bei der Papierchromatographie.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 344–348, 1959.)

Das Eindringen von Flüssigkeiten in ein Stück Filtrierpapier, das senkrecht über eine Flüssigkeit aufgehängt ist, wurde theoretisch und experimentell untersucht. In der ersten Phase des Eindringens ist die Steighöhe der Flüssigkeit der Quadratwurzel der Zeit proportional, doch hält diese Gesetzmäßigkeit nur ein kurzes Zeitintervall vor. Eine Gleichung zur Beschreibung der Beziehung zwischen der Steighöhe und der Zeit wurde abgeleitet. Die in diese Beziehung einzusetzenden Parameter wurden für Aceton, Benzol, Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol bestimmt. Aus den Meßergebnissen wird auf eine Kapillarenweite von etwa 6 μ innerhalb des Filtrierpapiers geschlossen, während die Kapillarenlänge etwa den 3- bis 4-fachen Wert der Papierlänge ausmacht. Bei der Berechnung wird dabei die Kapillare als zweidimensional vorausgesetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pathria, R. K. u. *V. S. Nanda* (Dept. of Physics, Univ., Delhi, Indien). **Polymere und Zahlentheorie 4. Das Problem der schwachen und starken Bindungen beim Abbau.** (J. chem. Physics **30**, 1322 bis 1327, 1959.)

Ein früher beschriebenes Verfahren wird ausgedehnt auf die Behandlung des Abbaues eines monodispersen Polymerensystems, das aus N-Ketten besteht, unter der Voraussetzung, daß jede einzelne Kette zwei Arten von Bindungen von ungleichmäßiger Länge besitzt, die längs ihrer Ausdehnung beliebig verteilt sind. Dabei erhält man einen Ausdruck für die Größenverteilung in der abgebauten Substanz in einer geschlossenen Form, die für numerische Berechnungen bequem ist. Weiter wird der Gewichtsdurchschnittswert der Kettenlänge exakt in der Form eines bestimmten Integrals ausgedrückt, aus dem sich die besonderen Fälle ergeben. Ebenso werden für die höheren Momente der Verteilung exakte Ausdrücke abgeleitet. Es wird auch gezeigt, daß die hier gegebene Behandlung allgemein gültig ist und sich auf den Fall eines Polymersystems ausdehnen läßt, in dem die Ketten der Komponenten mehr als zwei Arten von Bindungen besitzen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Shields, H. u. *W. Gordy* (Dept. of Physics, Duke Univ., Durham, N. C., USA). **Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen über die Strahlenschädigung bei Aminosäuren.** (J. Physic. Chem. **62**, 789 bis 798, 1958.)

Die durch Einwirkung ionisierender Strahlung eintretenden Schädigungen an den in den Organismen auftretenden Aminosäuren und einigen Derivaten wurden durch die Methode der Elektronenspinresonanz untersucht. Die für die meisten dieser Substanzen aufgenommenen Diagramme waren verschieden und waren durch Wasserstoff-Kernkoppelung mit dem Elektronenspin verursacht. Die ähnlichen Resonanzbilder für Cystin, Cystein, Glutathion-SH und Glutathion-SS sind wahr-

scheinlich eher eine Folge der Anisotropie im g-Faktor als von Kernwechselwirkungen. Das die Resonanz in Tyrosin und Tryptophan bewirkende unpaarige Elektron wandert wahrscheinlich innerhalb der ungesättigten Ringe dieser Aminosäuren, weshalb keine erkennbaren Resonanzstrukturen auftreten. Man schließt aus dieser Ausnahme, daß offensichtlich S-Gruppe, Tyrosin- und Tryptophanring in bestimmten Kombinationen andere Teile des Moleküls vor Strahlenschäden abschirmen können. Es wurde versucht, aus der Form der Resonanzen einzelne der durch ionisierende Strahlen gebildeten freien Radikale zu identifizieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schulz, G. V. u. *H. Craubner* (Inst. f. physik. Chem. d. Univ. Mainz). **Thermodynamische Eigenschaften und Moleküldimensionen in makromolekularen Lösungen.** (Z. Elektrochem. **63**, 301–308, 1959.)

Es wurde untersucht, ob die Knäuelgestalt eines unverzweigten Fadenmoleküls in Lösung von zwei trennbaren Faktoren abhängt, nämlich der die Drehbehinderung erfassenden „inneren" Konstanten η und dem Expansionsfaktor α, der die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel berücksichtigt und vom 2. Virialkoeffizienten ($= VK$) A_2 abhängt. Durch Lichtstreuungsmessungen an vier fraktionierten Polymethylmethacrylaten in drei Lösungsmitteln wurden Molekulargewicht M, mittlerer Fadenendenabstand h_S und A_2, und daraus durch Extrapolation nach $A_2 = 0$ die Expansionskoeffizienten bestimmt. Für diese Lösungen lieferte die statistische-thermodynamische Gleichung von *Isihara* u. *Koyama* die experimentell richtigen Werte für die Bindungslänge und sinnvolle Werte für das ausgeschlossene Volumen. Es wird darauf hingewiesen, daß die Gleichung nicht allgemein gültig ist und die exothermen Lösungen von Nitrozellulose in Azeton und Polystyrol in Toluol besser durch die Gleichung von *Münster* erfaßt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schwarz, G. (Max-Planck-Inst. f. physik. Chem., Göttingen). **Über die Dispersion des Orientierungsfeldeffektes von Polyelektrolyten in hochfrequenten elektrischen Feldern.** (Z. physik. Chem., N. F. **19**, 286–314, 1959.)

Bereits früher wurde gezeigt, daß polyvalente Ionen, die näherungsweise Stäbchenform besitzen, in einem elektrischen Wechselfeld polarisiert und orientiert werden. Diese Orientierung der Polyionen ist auf Grund einer Beweglichkeitsanisotropie der Teilchen mit einer Anisotropie der elektrolytischen Leitfähigkeit gekoppelt (Orientierungsfeldeffekt). An Hand einer Modellvorstellung wird gezeigt, daß die Induzierung des Dipols auf dem Polyion in erster Näherung einer einfachen Relaxationsgleichung gehorcht. Die Ausdrücke für die stationäre Polarisierbarkeit und die Relaxationszeit der Polarisierung werden angegeben. Die endliche Relaxation der Polarisierung (Verschiebung der inneren Ionenfolge) hat bei höheren Frequenzen des angelegten Wechselfeldes eine Dispersion der effektiven Polarisierbarkeit und damit des Orientierungsfeldeffektes zur Folge. Bei der experimentellen Prüfung an Kaliumpolyphosphaten verschiedener Länge ergab sich gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Die Meßergebnisse werden im Hinblick auf die Struktur der Polyionen diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Siegel, G., H. Mönig u. *G. Pfenningsdorf* (Inst. f. Strahlenforsch. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Der Einfluß von Cystein auf beschallte Methylenblaulösungen.** (Z. Naturforsch. **13b**, 628–629, 1958.)

Wäßrige Lösungen von Methylenblau wurden direkt und nach Zusatz wechselnder Mengen an Cystein unter Kühlung etwa 50 Minuten der Einwirkung von Ultraschall ausgesetzt. Es zeigte sich, daß zunächst die Extinktionswerte der Lösungen mit zunehmender Cysteinkonzentration stärker abfielen, doch schnitten mit wachsenden Beschallungszeiten die Extinktionskurven solcher Lösungen die des reinen Methylenblaus, so daß sie schließlich höhere Extinktionswerte zeigten. Nach 40 Minuten waren die cysteinhaltigen Lösungen im Gegensatz zu den reinen Methylenblaulösungen noch deutlich blau gefärbt. Aus diesen Versuchen wird auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus geschlossen, wie er beim chemischen Strahlenschutz vorliegt und wobei die Cysteinmolekeln mit den durch die Beschallung entstandenen Radikalen und Peroxyden reagieren sollen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ullrich, J. (Augsburg). **Erzeugung kleinster Tropfen mit pneumatischen Ölzerstäubern.** (Glastechn. Ber. 32, 121–135, 1959.)

Ziel der Arbeit war, mit der Entwicklung eines Zerstäubers kleinste Öltröpfchen auf pneumatischem Wege zu gewinnen. Theoretische Erörterungen ergaben, daß der maßgebende Faktor dabei die erreichte kinetische Energie bzw. die Relativgeschwindigkeit von Brennstoff und Zerstäubungsmittel ist. Obgleich die Energieumwandlung bei Verwendung von konvergenten Düsen durch den kritischen Zustand bei bestimmter Schallgeschwindigkeit begrenzt ist, bietet die Verwendung divergenter Düsen die Möglichkeit, sehr viel höhere Geschwindigkeiten und damit kleinste Tropfendurchmesser zu erreichen. Mit der Verwendung eines mit einer divergenten *Laval*-Düse ausgestatteten Zerstäubers gelang es, Tropfengrößen von Schweröl unterhalb 5 μ zu erhalten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wachtmann J. B., jun. und *D. G. Lam*, jun. (Bur. of Stand. Washington, D. C., USA). **Der Youngsche Modul verschiedener feuerfester Stoffe.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 254–260, 1959.)

Auf Grund der Messung der Amplitude der mittels einer beschriebenen Apparatur erzeugten Biegeschwingungen von polykristallinem Al_2O_3, MgO, ThO_2, Mullit, Spinell, stabilisiertem ZrO_2, SiC, Ni-gebundenem Ti-Carbid und Einkristallen von Saphir und Rubin wurde der *Young*sche Modul (E) im Temperaturbereich von 100° bis 1700° bestimmt. Er sinkt bei den polykristallinen Stoffen (mit Ausnahme von SiC, Spinell und stabilisiertem ZrO_2) anfangs nahezu proportional mit steigender Temperatur, von einem bestimmten, für die einzelnen Stoffe charakteristischen Temperaturgebiet an jedoch sehr rasch ab, was auf die Korngrenzen zurückgeführt wird. Bei den Einkristallen sinkt E mit steigender Temperatur fortlaufend linear. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

c) Anorganische Chemie

Johnson, J. S. und *K. A. Kraus* (Oak Ridge Nat. Lab., Chem. Div., Oak River, Tenn., USA). **Hydrolytisches Verhalten von Metallionen. X. Ultrazentrifugierung von Pb (II) und Sn (IV) in basischer Lösung.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1569–1572, 1959.)

Die in basischen, wäßrigen Medien gelösten Teilchen amphoterer Substanzen werden von einigen Autoren als kolloidale Aggregate und von anderen als Monomere beschrieben. Durch Gleichgewichts-Ultrazentrifugierung konnte bestätigt werden, daß Sn^{4+} und Pb^{2+} in basischer Lösung als Monomere (einkernige Komplexe) existieren.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Rao, S. R. (Chem. Dept., Pachaiyappa's Coll., Madras, Indien). **Viskosität übersättigter Lösungen einiger Ionenkristalle. 2. Teil.** (J. Indian Chem. Soc. **36**, 188–190, 1959.)

Die Viskosität übersättigter Lösungen der Hydrate von $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ und $CoCl_2$ wurde gemessen. Unterhalb der Übergangstemperaturen zeigen die Viskositätskurven vollkommen regelmäßigen Verlauf, und es ergibt sich daraus keinerlei Hinweis auf eine Konstitutionsänderung der Lösungen. Diese Beobachtungen zeigen, daß übersättigte Lösungen keine anomalen Eigenschaften gegenüber normalen Lösungen aufweisen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Takiyama, K. (Inst. for chem. Res., Kyoto Univ., Takatsuki, Osaka, Japan). **Bildung und Alterung von Niederschlägen. 11. Elektronen-Mikrobeugungsuntersuchungen über die Keimbildung bei Bariumsulfatniederschlag aus homogener Lösung.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 387–391, 1959.)

Durch die Elektronen-Mikrobeugungsmethode wurde der Keimbildungsprozeß bei der Fällung von Bariumsulfat aus homogener Lösung des Persulfat-Thiosulfat-Systems verfolgt. Die Teilchen wuchsen kontinuierlich, doch war die Ausbildung einer bestimmten Kristallstruktur dann zu beobachten, wenn die Teilchen Längen von 100 bis 200 Å hatten. Letztere Länge entspricht dem thermodynamisch berechneten Keim. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Bamford, C. H., A. D. Jenkins, M. C. R. Symons u. *M. G. Townsend* (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Maidenhead, Berks. und Chem. Dept., Univ. of Southampton, Großbritannien). **Eingeschlossene Radikale bei der heterogenen Vinylpolymerisation.** (J. Polymer Sci. **34**, 181–198, 1959.)

Mit Hilfe der Elektronenresonanzspektroskopie wurde die als Funktion von Quellungsgrad, Geschwindigkeit des photochemischen Starts und der Polymerisationstemperatur erhaltene Konzentration von eingeschlossenen Polyacrylnitrilradikalen bestimmt. Bei der Blockpolymerisation von Acrylnitril bei 25° beträgt der Bruchteil eingeschlossener Radikale bei einem Umsatz von 17% annähernd 12%. In Gegenwart von Dimethylformamid steigt die Konzentration eingeschlossener Radikale bei geringen Konzentrationen des Quellungsmittels, durchläuft ein Maximum und fällt schließlich auf Null ab. Zusatz eines Quellungsmittels zu dem aktiven Photopolymeren führt zur Zerstörung der Radikale. Mit steigender Lichtintensität wird anfangs ein Konzentrationsanstieg der eingeschlossenen Radikale (für einen gegebenen Umsatz) beobachtet, bei sehr hohen Intensitäten fällt die Konzentration aber auf Null ab. Bei steigender Polymerisationstemperatur tritt eine merkliche Radikalabnahme ein, so daß bei 60° ein wesentlicher Radikaleinschluß überhaupt zweifelhaft erscheint. Die Ergebnisse werden in Zusammenhang mit früheren kinetischen Untersuchungen diskutiert. Abschließend wird der Sauerstoffeinfluß auf die Elektronenresonanzabsorption erörtert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bamford, C. H., A. D. Jenkins u. *E. F. T. White* (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Die Kinetik der Block- und der Pfropfmischpolymerisation von Acrylnitril.** (J. Polymer Sci. **34**, 271–285, 1959.)

Die Kinetik der Block- und der Propfmischpolymerisation wurde in Systemen mit Acrylnitril als zweitem Monomeren untersucht. Durch Kettenüberträger wird die Geschwindigkeit der heterogenen Polymerisation von Acrylnitril herabgesetzt, da die Verkleinerung des Molekulargewichts zu einer Verminderung des Einschlußgrades der wachsenden Radikale und damit zu einer Zunahme der effektiven Abbruchkonstanten führt. DerEinfluß makromolekularer Kettenüberträger auf die Geschwindigkeit ist größer als der einfacher Amine. Dies wird dadurch erklärt, daß die bei der Übertragung erzeugten Radikale sich an den in der Lösung vorhandenen Ketten des Primärpolymeren befinden und auch bei fortschreitendem Wachstum auf Grund der solubilisierenden Wirkung der Primärpolymerkette verhältnismäßig lange in Lösung bleiben. Die Solubilisierung der Polymerradikale ist bei der Pfropfmischpolymerisation weniger ausgeprägt als bei der Block-Copolymerisation; es wird gezeigt, daß dieses Verhalten mit dem vorgeschlagenen Solubilisierungsmechanismus in Einklang steht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Chapiro, A. (Lab. de Chim. Phys. de la Fac. des Sci. de Paris, Frankreich). **Darstellung von Pfropfmischpolymeren des Polytetrafluoräthylens (Teflon) auf radiochemischem Wege.** (J. Polymer Sci. **34**, 481–501, 1959.)

Unter der Einwirkung ionisierender Strahlen bei definierten Bedingungen und unter Verwendung eines Monomeren, in dem das erhaltene Pfropfungsprodukt quillt, ist die Darstellung eines Pfropfmischpolymeren von Styrol und Methylmethacrylat auf Teflon möglich. Im Verlauf der Pfropfreaktion wachsen die Polymerfllme regelmäßig in allen drei Dimensionen, bei Überschreitung von 90% Polystyrolgehalt neigen die Filme jedoch durch die infolge der Quellung entstandenen Spannungen zum Zerreißen. Die Kinetik der Pfropfreaktion wurde untersucht und in Form einer Gleichung wiedergegeben. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Diffusion des Monomeren in den teilweise gepfropften Film. Der Einfluß verschiedener anderer Parameter wurde ebenfalls festgestellt: Strahlungsintensität, Monomerenkonzentration und die Temperatur spielen eine grundlegende Rolle. Die Ergebnisse werden zusammenfassend diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Palit, S. R. u. *T. Guha* (Indian Assoc. for the Cultivat. of Sci., Jadavpur, Calcutta, Indien). **Einige Beobachtungen über den Einfluß der physikalischen Natur der sich abtrennenden Phase auf die Geschwindigkeit der heterogenen Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **34**, 243–250, 1959.)

Die Untersuchung der Polymerisation von Methylmethacrylat und Acrylnitril in wäßriger Lösung mit dem als Starter verwendeten Redoxsystem $Na_2S_2O_4$—$K_2S_2O_8$ zeigt, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation zunächst mit zunehmender Konzentration des Aktivators an-

steigt, danach die weitere Zunahme der Aktivatorkonzentration abfällt und schließlich bei fortgesetzter Konzentrationszunahme wieder ansteigt. Diese Besonderheit in der Kinetik der genannten heterogenen Polymerisation scheint auf dem physikalischen Zustand der sich abtrennenden Phase zu beruhen. Im Bereich der mit dem Aktivatorkonzentrationsanstieg zunehmenden Geschwindigkeit liegt die unlösliche Phase in Form eines feinverteilten Sols vor. Im darauffolgenden Bereich der abfallenden Geschwindigkeit ist die unlösliche Phase gröber und in weniger stabiler Form verteilt (milchiges Sol oder Latex), und im dritten Bereich bildet die unlösliche Phase einen Niederschlag. Die Änderung des Polymerisationsgrades läuft mehr oder weniger parallel mit den Geschwindigkeitsänderungen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Parsons, R. J. u. *H. Warson* (Vinyl Prod. Ltd., Carshalton, Surrey, Großbritannien). **Heterogene Copolymerisation von Methacrylsäureestern mit dem Methacrylat-Ion in wäßriger Lösung.** (J. Polymer Sci. **34**, 251–269, 1959.)

Die Copolymerisation von Methacrylsäureestern, besonders Methylmethacrylat, mit Natriummethacrylat wurde unter Aufrechterhaltung einer feinen Verteilung des Esters untersucht. Zur Verfolgung des Reaktionsablaufs wurden analytische Methoden zur Bestimmung jedes Monomeren in Gegenwart des anderen ausgearbeitet. Werden Methylmethacrylat und Natriummethacrylat, mit Persulfat als Startmittel, in äquimolaren Mengen polymerisiert, so tritt eine Inhibierungsperiode in Bezug auf das Na-Methacrylat auf, die durch Zusatz des Methylmethacrylats zum Na-Methacrylat erst bei beginnender Polymerisation des letzteren unterdrückt werden kann. Die Polymerisation ist in Bezug auf Methylmethacrylat 0. Ordnung, bezogen auf Na-Methacrylat, 1. Ordnung. Bei zunehmender Verdünnung des Systems nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab. β-Äthoxyäthylmethacrylat und Äthylmethacrylat copolymerisieren unter den angegebenen Bedingungen nur in geringem Ausmaß mit Na-Methacrylat. Zwischen Butyl- und Na-Methylcrylat findet praktisch keine Copolymerisation statt. Ein Mechanismus für die Copolymerisationsreaktion wird aufgestellt und diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Kurian, C. J. u. M. S. Muthana (Dept. of Appl. Chem., Indian Inst. of Technol., Kharagpur, Indien). **Untersuchungen über die Polymerisation von Vinylestern der höheren Fettsäuren. 2. Polymerisation von Vinylestern der n-Buttersäure, Isobuttersäure, n-Capronsäure und Isocapronsäure in Benzol-Lösung.** (Makrom. Chem. **29**, 19–25, 1959).

Die Vinylester werden mit Benzoylperoxyd in benzolischer Lösung bei 80° polymerisiert. Die Reaktion wurde jeweils bei einem Umsatz von 2 bis 3% abgebrochen. Die Kinetik der Polymerisationsreaktion wird untersucht. Die Reaktionsordnung, bezogen auf die Konzentration des Monomeren, ist stets größer als 1 (etwa 1,8 bis 1,9). In allen Fällen war die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Blockpolymerisation, weit kleiner, als infolge der Verdünnung durch das Lösungsmittel erwartet werden durfte. Diese Beobachtung wird diskutiert und mit der leichten Radikalübertragung auf das Lösungsmittel Benzol begründet. Die Kettenübertragungskonstanten für Benzol und Benzoylperoxyd werden berechnet. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Ritschard, W. J. (European Res. Associates S. A. Brüssel, Belgien). **Papierchromatographische Studien bei der Polymerisation von l-Glutaminsäure-γ-benzylester-N-carbonsäureanhydrid.** (Makromol. Chem. **29**, 141–149, 1959.)

Die Polymerisation eines sog. *Leuchs*-Anhydrides (N-carbonsäureanhydrid von Aminosäuren) ist besonders geeignet für kinetische Messungen, da die Reaktion nach einem einfachen Schema verläuft. Es wird CO_2 abgespalten, das sich leicht bestimmen läßt. Die Reaktion wird initiiert durch ein primäres Amin. In dieser Arbeit wird die Polymerisation durch Anwendung eines farbigen primären Amins als Initiator papierchromatographisch verfolgt. Dadurch gelang es, die Reaktionsprodukte der Polymerisation getrennt zu erfassen. Die Polymerisation wird in Abhängigkeit von der Zeit und dem Mischungsverhältnis Anhydrid/Initiator messend verfolgt. Die einzelnen Phasen der Reaktion, die Initiierung und zwei verschieden schnelle Geschwindigkeitsphasen, werden deutlich erkannt. Es bildet sich zunächst eine statistische Oligopeptidkette; erreicht diese eine gewisse Länge, so ordnet sie sich zur α-Helix, die eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit hat.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Schnell, H. (Farbenfabriken Bayer A. G., Wissenschaftl. Hauptlab., Krefeld-Urdingen). **Lineare aromatische Polyester von Carbonsäuren (Polycarbonate).** (Ind. Engg. Chem. **51**, 157–160, 1959.)

Zur Herstellung von Polycarbonaten werden Bisphenole (Abkömmlinge des 4,4'-Dihydroxy-Diphenylmethans) mit Phosgen in Lösung oder Suspension umgesetzt. Katalytisch wirksam sind quartäre Ammoniumsalze und tertiäre Amine. Bei einer anderen Darstellungsmethode werden Bisphenol und Diarylcarbonat (aus Phenol und Phosgen) in der Schmelze kondensiert. Man erhält Molekulargewichte bis zu 200000. Die Schmelzpunkte der Polymeren liegen durchweg über 200°. Es lassen sich kristallisierte und amorphe Produkte herstellen. Die physikalischen Eigenschaften werden besprochen. Die Beständigkeit gegenüber Chemikalien ist ausgezeichnet. Nur Alkalien und kochendes Wasser greifen an. Die Witterungsbeständigkeit ist ebenfalls ausgezeichnet. Die Verarbeitungs- und Anwendungsmöglichkeiten sind sehr groß. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem

Edelhauser, H. u. *J. W. Breitenbach* (Chem. Inst. Univ. Wien, Österreich). **Emulsionspolymerisation des Styrols mit Radikalbildung in der Ölphase.** (J. Polymer Sci. **35**, 423–428, 1959.)

Bei der Emulsionspolymerisation des Styrols wurde durch Anwendung von öllöslichen Startern (Benzoylperoxyd und 1-Azo-bis-phenyläthan) bzw. durch rein thermische Polymerisation die Bildung der Radikale aus der Wasserphase in das Monomere verlegt. Hierbei ergab sich eine beträchtliche Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber der Polymerisation in homogener Phase, die nur durch die Isolierung einzelner wachsender Ketten in Latexpartikeln bedingt sein kann. Daß trotz paarweiser Erzeugung der Radikale in der Ölphase Latexpartikel entstehen, die nur eine wachsende Kette enthalten, wird auf eine verhältnismäßig rasch verlaufende Diffusion der primär gebildeten niedrigmolekularen Radikale aus der Ölphase in die Wasserphase zurückgeführt, von

wo sie dann einzeln in Mizellen bzw. Latexpartikeln eintreten können.

Der Einfluß einer solchen intermizellaren Diffusion niedrigmolekularer Radikale auf die Abbruchsgeschwindigkeit in der Emulsionspolymerisation bei Kettenübertragung wird diskutiert. Für die thermische Styrolpolymerisation ist ein Diradikalmechanismus auf Grund der Untersuchungsergebnisse unwahrscheinlich.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Beresniewicz, A. (Elektrochemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., USA). **Extraktionsfraktionierung von Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol.** (J. Polymer Sci. **35**, 321–333, 1959.)

Um eine Aussage über die Verteilung der Molekulargewichte von Polyvinylacetat und -alkohol zu erhalten, wurden Methoden zur raschen Fraktionierung dieser Polymere entwickelt. Durch eine geringfügige Abänderung des Extraktionsverfahrens nach *Fuchs* kann Polyvinylacetat in verhältnismäßig homogene Fraktionen zerlegt werden. Das Verhältnis des osmotisch bestimmten Zahlenmittelwertes des Molekulargewichts der unfraktionierten Substanz zu dem aus der Fraktionierung berechneten beträgt 1,19. Bei der Extraktionsfraktionierung des Polyvinylalkohols treten – bedingt durch die Kristallinität dieses Polymeren – Schwierigkeiten auf. Die Molekulargewichtsverteilung kann jedoch in verhältnismäßig kurzer Zeit durch Reacetylierung des Polymeren und anschließende Fraktionierung des erhaltenen Polyvinylacetats bestimmt werden.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Overberger, C. G., F. Ang u. *H. Mark* (Dept. of Chem., Inst. of Polymer Res., Polytechn. Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Über eine brauchbare Methode zur laboratoriumsmäßigen Darstellung von isotaktischem Polystyrol.** (J. Polymer Sci. **35**, 381 bis 389, 1959.)

Um die besten Bedingungen für Copolymerisationsuntersuchungen festzulegen, wurden die Reaktionsbedingungen bestimmt, die eine verbesserte Ausbeute an kristallinem Anteil bei der Polymerisation des Styrols in einem System mit heterogenem Katalysator ergeben. Bei Atmosphärendruck wurde die beste Reaktionstemperatur bei ungefähr 70° gefunden. Das Ausgangsverhältnis von Tri-isobutylaluminium zu Titantetrachlorid, das oberhalb 3:1 liegt, hatte keinen merklichen Einfluß auf die Ausbeute an isotaktischem Polymeren. Der Zusatz von Lithiumaluminiumhydrid zum Katalysator ergab eine schwache Erhöhung der Ausbeute an isotaktischem Polymeren. Bei dem Katalysatorsystem Titantrichlorid - Tri - isobutylaluminium führte eine Vorerhitzung der beiden Katalysatorkomponenten vor dem Lösungsmittelzusatz zu einer verbesserten Wirksamkeit.

Die Ausführung der Polymerisation unter dem Gesichtspunkt geringster Quellung ergab eine kleinere Menge an amorphem Produkt und verbesserte die Ausbeute an kristalliner Substanz. Dieses Ergebnis wurde durch Verwendung eines nichtquellenden Lösungsmittels und durch kontrollierten Zusatz des Monomeren erreicht.

Die Aufrechterhaltung der Tri-isobutylaluminium-Konzentration durch schrittweisen Zusatz während der Polymerisation bewirkt eine starke Erhöhung der Wirksamkeit des Katalysators. Beim Trichloridsystem verbesserte die Vorerhitzung zusammen mit der Verwendung von Nujol als Lösungsmittel mit kontrolliertem Monomerzusatz und mit schrittweiser Zugabe von Tri-isobutylaluminium die Ausbeute von 0,4 auf 6,0 g Polymeres pro Gramm Titansalz.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Smets, G. u. *P. Flore* (Lab. de Chimie Macromoléculaire, Univ., Louvain, Belgien). **Polymer- und Gruppenwechselwirkungen: VII. Lactonisierung von Poly-α-Chloracrylsäureäthylester.** (J. Polymer Sci. **35**, 519–528, 1959.)

Poly-α-Chloracrylsäureäthylester (PCA) wurde in Gegenwart von Aluminiumchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen einer Kondensation unterworfen. Das Molverhältnis $AlCl_3$/PCA war gewöhnlich größer als 1. Obwohl der Halogengehalt mit steigendem Umsatz abnimmt, werden keine aromatischen Kohlenwasserstoffe in das Polymere eingebaut. Die Reaktion verläuft über einen nukleophilen Substitutionsmechanismus mit intramolekularer Lactonisierung. Die Zusammensetzung des Polymeren wurde aus dem Halogengehalt und aus der Leitfähigkeitstitration der freien Säure und der des Lactonringes nach der Öffnung berechnet.

Der Polymerisationsgrad der Reaktionsprodukte wurde, um das Ausmaß des Kettenabbaues während der Kondensation feststellen zu können, nach der osmotischen Methode bestimmt. Trotz der hohen Kondensationstemperatur (110°) und des hohen Umsatzes betragen die Polymerisationsgrade etwa 40–50% derjenigen des Ausgangs-PCA. Während die Grenzviskositätszahlen nur schwach vom Lactonisierungsgrad abhängen, nehmen die Werte der *Huggins-Schulz*-Konstanten k' regelmäßig mit steigendem Lactonisierungsgrad ab.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Stromberg, R. R., S. Straus u. *B. G. Achammer* (Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Thermische Zersetzung von Polyvinylchlorid.** (J. Polymer Sci. **35**, 355–368, 1959.)

Polyvinylchlorid, das durch Polymerisation unter Verwendung von γ-Strahlen, von Benzoylperoxyd und von 2,2′-Azo-bis-isobuttersäurenitril erhalten worden war, wurde thermisch im Vakuum zersetzt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte bestehen auf Grund von massenspektroskopischen Untersuchungen bei Zersetzungstemperaturen unterhalb ungefähr 300° vorwiegend aus Chlorwasserstoff. Bei Temperaturen in der Nähe von 400° werden neben Chlorwasserstoff verschiedene Kohlenwasserstoffe entwickelt. Energetische Gesichtspunkte werden diskutiert, und die Aktivierungsenergie wird bestimmt. Für die Chlorwasserstoffabspaltungsreaktion wird ein Radikalmechanismus aufgestellt, der mit den Reaktionsgeschwindigkeitsdaten für eine Reaktion 3/2. Ordnung in Einklang zu stehen scheint. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Weiss, P., J. F. Gerecht u. *I. J. Krems* (Res. and Development Lab., Colgate-Palmolive Comp., Jersey-City, N. J., USA). **Pfropfcopolymere von Polystyrol mit Maleinsäuredimethylester und Polystyrol mit Allylacetat.** (J. Polymer Sci. **35**, 343 bis 354, 1959.)

Pfropfcopolymere wurden aus hydrophoben Stammcopolymeren durch Einführung hydrophiler Äste an geeignete Verbindungspunkte synthetisiert. Produkte aus Polystyrol und Maleinsäuredimethylester von verschiedener Zusammensetzung wurden durch Copolymerisation von Styrol mit Maleinsäuredimethylester in Gegenwart von Ben-

zoylperoxyd als Initiator dargestellt. Es werden die Umsetzungsgeschwindigkeiten der Ausgangsmonomeren zum Copolymeren, Infrarotmessungen, Grenzviskositätszahlen und Angaben über die Zusammensetzung des Copolymeren mitgeteilt.

Das Copolymer von Polystyrol und Maleinsäuredimethylester war beständig gegen Verseifung. Durch Umsatz mit Äthanolamin, wobei bei dessen Siedepunkt mit Natrium katalysiert wurde, erhielt man jedoch das gewünschte Polystyrol – Copolymer mit Maleinsäure-äthanolamid. Addition von Äthylenoxyd an die verfügbaren Hydroxylgruppen ergab in einigen Fällen Pfropfcopolymere, die in Wasser dispergierbar waren. Das Copolymer von Polystyrol mit Allylacetat wurde durch Copolymerisation von Styrol mit Allylacetat in Gegenwart von Benzoylperoxyd als Initiator dargestellt. Aus diesem Stammcopolymer wurden in Wasser dispergierbare Copolymere durch Verseifung der Acetatgruppen und anschließende Verästelung (Pfropfung) mit Äthylenoxyd an den erhaltenen Hydroxylgruppen des Stammcopolymeren dargestellt. Es werden Analysenergebnisse, Molekulargewichte und die Resultate von Infrarotmessungen auch in diesen Fällen angegeben.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Ebata, M. u. *K. Morita* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ., Kanazawa, Japan). **Hydrolyse von ε-Aminocaproyl-Verbindungen durch Trypsin.** (J. Biochem. Japan **46**, 407–416, 1959.)

Bei Untersuchungen über die Wirkung von Trypsin gegenüber ε-Aminocaproyl-Verbindungen konnte gezeigt werden, daß die Peptide, Amide oder Ester der ε-Aminocapronsäure durch die Wirkung des Enzyms teilweise hydrolisiert werden. Optimaler p_H-Wert, Reaktionsgeschwindigkeit und proteolytischer Koeffizient wurden für diese Hydrolysereaktion bestimmt. Es zeigte sich, daß verschiedene Strukturanalogen zur ε-Aminocapronsäure durch dieses Enzym nicht hydrolysiert werden können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

2f *Hořejší, J.* u. *A. Komárková* (Inst. of Hematology and Blood Transfusion u. Lab. of Protein Metabolism of the Med. Fac., Univ., Praha, CSR.) **Der Einfluß von in den Membranen der roten Blutkörperchen enthaltenen Faktoren auf die Form der Dissoziationskurve des Hämoglobins.** (Clinica Chimica Acta **4**, 391–392, 1959.)

Im Gegensatz zum Falle des nativen Blutes wird durch Glutathion die Dissoziationskurve von kristallinem Hämoglobin nicht beeinflußt. Eine Wirkung des Glutathions tritt jedoch nach Zusatz des Stroma von roten Blutkörperchen ein. Wahrscheinlich wird die Dissoziationskurve durch Faktoren beeinflußt, die in diesem Stroma auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kaminski, M. u. *C. E. Tanner* (Serv. de Chimie microbienne, Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Vergleichende Untersuchung des Abbaues von menschlichem Serumalbumin durch Pepsin, Trypsin und Chymotrypsin mittels Elektrophorese in Agar-Agar und Immunoelektrophorese.** (Biochim. Biophys. Acta **33**, 10–21, 1959.)

Der Abbau von menschlichem Serumalbumin durch Pepsin, Trypsin und Chymotrypsin wurde durch Elektrophorese in Agar-Agar und durch Immunoelektrophorese verfolgt. Es zeigte sich, daß jedes der untersuchten Enzyme in einem ziemlich großen p_H-Bereich aktiv ist, jedoch kann sich die Spezifität des Angriffes in Abhängigkeit vom p_H-Wert ändern. Die Angreifbarkeit durch Pepsin ist in qualitativer und quantitativer Hinsicht die wichtigste. Dieses Enzym bewirkt die Spaltung des als Antigen wirksamen Teiles des Serumalbumins in drei Bestandteile zwischen p_H 1 und 4,5. Durch Chymotrypsin wird bei $p_H = 8$ eine Aufspaltung in zwei Bestandteile und bei $p_H = 4{,}5$ in drei Bestandteile erreicht, die allerdings nicht den bei der Pepsinspaltung erhaltenen äquivalent sind. Trypsin bewirkt überhaupt keine Spaltung. Die Art und Weise des Angriffes gegen Serumalbumin nähert sich im Falle von Chymotrypsin und Pepsin dem Reaktionstypus nach *Linderström-Lang*, während Trypsin mehr nach dem Typus der „Alles-oder Nichts"-Reaktion nach *Tiselius* wirkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Karjala, S. A. u. *Y. Nakayama* (M. D. Anderson Hosp. u. Tumor Inst., Dept. of Biol., Univ. of Texas, Houston, Tex., USA). **Untersuchungen über schnellwandernde Albumine des menschlichen Serums.** (Clinica Chimica Acta **4**, 369–373, 1959.)

Durch kontinuierliche Papierelektrophorese oder durch Eluieren aus Agar-Agar-Gel-Säulen läßt sich normales menschliches Serum in Fraktionen auftrennen, deren Wanderungsgeschwindigkeiten größer sind als die des kristallinen menschlichen Serumalbumins, doch ergab sich in keinem Fall ein Hinweis auf ein schnellwanderndes Protein, dessen immunologische Spezifität von derjenigen des kristallinen menschlichen Serumalbumins verschieden war. Das von *Schultze, Schönenberger* u. *Schwick* (Biochem. Z. **328**, 267, 1956) gefundene Präalbumin ist anscheinend kein Albumin, sondern wahrscheinlich ein schnellwanderndes Globulin, wie das Glyco-Protein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanaka, S., H. Hatano u. *S. Ganno* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ., Kyoto, Japan). **Strahlenwirkungen auf Enzyme. 1. Biochemische Einflüsse von γ-Strahlung auf Urease.** (J. Biochem. Japan **46**, 485–493, 1959.)

Der von *Dale, Barron* u. Mitarb. vermutete Inaktivierungsmechanismus für Enzyme unter dem Einfluß von Röntgenstrahlungen konnte auch hinsichtlich des Einflusses von γ-Strahlen auf Urease bestätigt werden. Dabei fand man, daß Urease in wäßriger Lösung wesentlich leichter angreifbar ist als im lufttrockenen Zustande. Durch die Gegenwart verschiedener Substanzen, w. z. B. von Natriumchlorid, Glycin, Ovalbumin, besonders aber von reduziertem Glutathion und von Cystein, konnte Urease in wäßriger Lösung vor Strahleninaktivierung geschützt werden. Die durch kleine γ-Strahlendosen verursachte Inaktivierung der Urease ist reversibel, wie durch die Einwirkung reduzierender Agenzien, wie z. B. von reduziertem Glutathion oder Cystein, gezeigt werden konnte. In diesem Falle dürfte die Oxydation der freien Sulfhydrylgruppen der Enzymmolekeln durch die Bestrahlungsprodukte des Wassers die Ursache der Inaktivierung bilden. Beim optimalen p_H-Wert hinsichtlich der Enzymaktivität ist Urease weniger empfindlich gegen γ-Strahlung. Durch größere Strahlendosen wird die Bildung von Ammoniak in den Ureaselösungen bewirkt, die irreversible Inaktivierung der Enzymaktivität zur Folge hat. Inaktivierung dieser Art wird auf chemische Ände-

rungen zurückgeführt, die im Enzymmolekül, z. B. durch radiolytische Spaltung von Peptidbindungen als Folge der oxydativen Desaminierung der Bausteinaminosäuren, auftreten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Winterstein, H. (München). **Die Hendersonsche Gleichung und die Reaktionstheorie.** (Klin. Wschr. **36**, 356–360, 1958.)

Die von *Henderson* (Ergebn. Physiol. 8, 254, 1909) aufgestellte Gleichung wird hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Säure-Basen-Haushalt des Organismus diskutiert. Dabei kommt der Verfasser zu dem Schluß, daß eine physikalisch-chemische und pharmakologische Analyse der unter verschiedenen physiologischen und pathologischen Bedingungen zu beobachtenden Änderungen der Atemtätigkeit ein Verständnis der zugrundeliegenden Elementarvorgänge gestattet. Im Mittelpunkt stehen hier, vor allem bei erhöhter Atemtätigkeit, die durch Änderungen des Pufferungsvermögens des Blutes gemäß der *Henderson*schen Formel bewirkten Verschiebungen des dynamischen Säure-Basen-Gleichgewichts und ihre Deutung durch die Reaktionstheorie. Bei depressorischen Erscheinungen der Atmung scheint jedoch die stoffwechsellähmende sowie die narkotische Wirkung der Kohlensäure die primäre Rolle zu spielen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Platt, D., W. Pigman u. *H. L. Rolley* (Arthritis and Rheumatism Res. Lab., Dept. of Biochem. and Med., Univ. of Alabama, Medical Center, Birmingham, Ala., USA). **Untersuchung von Gelenkflüssigkeit in der Ultrazentrifuge.** (Arch. Biochem. Biophys. **79**, 224–232, 1959.)

Fünfzehn post mortem entnommene menschliche Gelenkflüssigkeiten, die einen großen Viskositätsbereich umfaßten, wurden in der Ultrazentrifuge untersucht. Alle enthielten drei Hauptkomponenten, und zwar Albumin, Globulin und Hyaluronsäure. In 6 Proben wurden kleinere Komponenten mit Sedimentationskonstanten zwischen 7,7 und 13,6 S entdeckt. (Proben wurden untersucht vor und nach der Behandlung mit testikulärer Hyaluronidase). Die Sedimentationskonstanten des Albumins und der Hyaluronsäure wiesen keine wesentlichen Unterschiede auf, obwohl die Viskosität der Proben durch die Enzymbehandlung merklich herabgesetzt wurde. Die Globulinkomponente wies einen leichten Anstieg der Sedimentation auf. Die Zugabe von Hyaluronsäure zu Serum sowie zu arthritischen und postmortalen Gelenkflüssigkeiten schien auf das Sedimentationsverhalten keinen Einfluß zu haben, während die Gegenwart von Protein eine Abnahme des Sedimentationsanteils der Hyaluronsäure hervorruft. Die Hyaluronsäure scheint eine Abnahme der Sedimentationskonstante der Globulinkomponente oder die Verringerung einer Störung der Sedimentation des Globulins zu bewirken. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß Albumin frei durch ein Gel von Hyaluronsäure hindurch sedimentiert, Globulin oder eine seiner Komponenten dagegen sich zu einem gewissen Grade mit der Hyaluronsäure assoziiert. Die Gegenwart von Protein beider Arten scheint den Zusammenbruch der Gelstruktur zu verzögern. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Schramm, G. (Max-Planck-Inst. für Virusforschg. Tübingen). **Die Bedeutung der Nukleinsäuren für die Virusvermehrung.** (Angew. Chem. **71**, 53–57, 1959.)

Da Viren keinen eigenen Stoffwechsel haben, können sie sich nur ausschließlich innerhalb der lebenden Zelle vermehren. Infolge des einfachen Aufbaus der Viren ist ihre Vermehrung übersichtlicher als die Zellteilung. Die Einzelheiten der Struktur und des Vermehrungsmechanismus der Viren werden u. a. am Tabakmosaikvirus näher dargelegt. Es ergibt sich als vorläufiges Bild der Bildung des TMV in der Zelle folgendes: Beim Eindringen des Virus wird die Nukleinsäure frei. Diese tritt in den Zellkern ein und wird dort vermehrt. Anschließend gelangt die RNS in das Cytoplasma und veranlaßt dort die Bildung des spezifischen Hüllenproteins. Danach vereinigt sich das Protein mit der RNS zum fertigen Virus. Die Ausbreitung des Virus innerhalb der Wirtspflanze geschieht möglicherweise auf der Stufe der RNS. Der feinere chemische Mechanismus der RNS-Bildung und die Art, wie die RNS das Protein erzeugt, bleibt noch offen. Ähnliche Versuche wie beim TMV wurden auch bei RNS-haltigen tierpathogenen Viren ausgeführt, so daß das entwickelte Schema möglicherweise eine allgemeinere Geltung besitzt. Komplizierter liegen die Verhältnisse in den Fällen, in denen wir es nicht mit einem einzigen Hüllenprotein zu tun haben, sondern verschiedene Eiweißkomponenten in einem Virus vorkommen. Untersuchungen von *Schäfer* und Mitarb. zeigen, daß ein bestimmtes Nukleoproteid bereits im Kern gebildet wird, ein anderes Protein im Cytoplasma, und daß die verschiedenen Komponenten dann in der Nähe der Zellmembran zu einem vollständigen Virus vereinigt werden. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Kipnis, D. M., E. Helmreich u. *C. F. Cori* (Dept. of Biol. Chem., Washington Univ., School of Med., St. Louis, Miss., USA). **Untersuchungen über die Gewebspermeabilität. 4. Die Verteilung von Glucose zwischen Plasma und Muskel.** (J. Biol. Chem. **234**, 165–170, 1959.)

Man vermutet heute, daß durch die Beeinflussung der Zuckerpermeation durch die Muskelzellmembran eine Steuerung des Kohlehydratstoffwechsels möglich sei. Um dieses Problem experimentell zu bearbeiten, müßte man die Eintrittsgeschwindigkeit des Zuckers in die Zelle sowie den Zuckerumsatz in der Zelle getrennt voneinander analysieren können. Dies ist jedoch sehr schwierig. Deshalb haben die Autoren nach einer anderen Untersuchungsmöglichkeit gesucht. Sie gehen dabei von der Annahme aus, daß die Verteilung der freien Glucose zwischen extrazellulärer Flüssigkeit und intrazellulärer Flüssigkeit einen Einblick in das Gleichgewicht zwischen Eintrittsgeschwindigkeit und Umsatz erlaubt.

In der vorliegenden Arbeit werden solche Verteilungsstudien unter verschiedenen Bedingungen gemacht. Die Versuche mit Glucose werden dabei mit Untersuchungen von Raffinose verglichen. Von dem letztgenannten Zucker wird nämlich angenommen, daß mit ihm die Größe des extrazellulären Raumes bestimmt werden kann. Ergebnisse: Adrenalin bewirkt eine Glucoseanhäufung in der Zelle. Die Wirkung wird durch Insulin nicht antagonisiert. – In adrenalektomierten Ratten können weder Insulin noch Muskelreizung die Glucose aus dem extrazellulären Raum zum Verschwinden bringen. – Bei Fasten tritt unter Injektionen von Glucose oder Glucose + Insulin eine starke intrazelluläre Glucoseanhäufung auf. – Im diabetischen Tier war freie Glucose in der Muskelzelle nicht nachzuweisen. Sie konnte nur dann gefunden werden,

wenn Adrenalin oder Insulin gegeben oder der Muskel gereizt wurde.

Die Ergebnisse zeigen, daß zwischen den Geschwindigkeiten des Glucoseeintritts und denen des Glucoseverbrauchs Unterschiede bestehen, wenn der Verbrauch durch Adrenalin, Hunger oder Diabetes erniedrigt wird. Sie zeigen ferner, daß auch noch andere Faktoren neben der Permeabilität den Glucosestoffwechsel beeinflussen können.

W. Stamm (Basel)

Cowie, D. B. u. *F. T. McClure* (Dept. of Terrestrial Magnetism, Carnegie Inst. of Washington, Washington D. C., USA). **Stoffwechselspeicher und Makromolekülsynthese.** (Biochem. Biophys. Acta, 236–245, 1959.)

In Candida utilis erfolgt die Neusynthese von Makromolekülen aus Fructose über einen Stoffwechselspeicher. Diese Speicher sind integrierende Bestandteile in der Protein- und Nukleinsäuresynthese. Hier erfolgt die Umlagerung von Aminosäuren oder Basen in andere Substanzen, die dann in die Makromoleküle eingebaut werden.

In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß bei der Nukleinsäuresynthese zwei Stoffwechselspeicher eine Rolle spielen. In dieser Arbeit wird dargelegt, daß es auch zwei Aminosäurenspeicher gibt. Es handelt sich dabei um einen „Konzentrierungsspeicher" und um einen „Umlagerungsspeicher". Der erste stapelt Aminosäuren innerhalb der Zelle in Konzentrationen, die die Konzentration des äußeren Mediums überschreiten. Dieser Speicher ist nur dann vorhanden, wenn aus dem äußeren Medium Aminosäuren angeboten werden können. Seine Größe ist variabel und empfindlich auf osmotische Reize. Die Aminosäuren von diesem Speicher stellen das Material für den Umlagerungsspeicher zur Verfügung. Im Umlagerungsspeicher werden dann die Aminosäuren gebildet, die für die Proteinsynthese benötigt werden. Sind keine exogenen Aminosäuren verhanden, so wird der Umlagerungsspeicher von Substanzen wie Glucose und Fructose aufgefüllt. Während der exponentiellen Wachstumsphase hat der Umlagerungsspeicher eine konstante Größe. Er ist unempfindlich gegenüber osmotischen Schocks.

W. Stamm (Basel)

Salzman, N. P. (Nat. Inst. of Allergy and Infect. Diseases, Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Systematische Änderungen der Zellproteine, Ribonukleinsäuren und Desoxyribonukleinsäuren während des Wachstums von Säugetier-Zellkulturen.** (Biochem. Biophys. Acta **31**, 158–163, 1959.)

Kulturen von epithelialen Karzinomzellen (HeLa-Zellen) zeigen Wachstumsphasen, die man auch bei verschiedenen Bakterienstämmen beobachten kann. Es konnten drei Phasen unterschieden werden: 1. Phase, bei der das Wachstum der Kultur sich praktisch nicht ändert, aber die Zellen eine sehr hohe metabolische Aktivität aufweisen; 2. Phase: Die Zellvermehrung nimmt einen logarithmischen Verlauf, und 3. Phase: das Wachstum erreicht einen stationären Zustand.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigten, daß in der 1. Phase in großem Ausmaß Ribonukleinsäuren, Desoxyribonukleinsäuren und Proteine synthetisiert werden. Während der 3. Phase nimmt der Gehalt an Ribonukleinsäuren und Proteinen in den Zellen wieder etwas ab. In Einschichtkulturen erreicht der Desoxyribonukleinsäuregehalt innerhalb der ersten sechs Stunden der ersten Wachstumsphase etwa den doppelten Wert wie in der 2. Phase. Bei Kulturen von Zellsuspensionen ist dagegen der Desoxyribonukleinsäuregehalt in der Mitte der ersten Phase und in der zweiten Phase gleich groß.

W. Stamm (Basel)

Seaman, G. R. (Carter Physiol. Lab., Univ. of Texas, Galveston, Tex., USA). **Über die Reinigung eines Enzyms aus Hefe, das proteingebundene „Thioctic"-Säure freisetzt.** (J. Biol. Chem. **234**, 161–164, 1959.)

Aus Bäckerhefe wird durch Fällung mit Protaminsulfat, Aussalzen, Zentrifugieren und Dialyse das Enzym gewonnen. – Die detailierte Vorschrift entnehme man dem Original.

Im zweiten Teil der Arbeit werden noch einige Angaben über Stabilität, den Einfluß der Enzymkonzentration auf den Fermentprozeß und die Fermentaktivität bezüglich anderer Substrate gemacht.

W. Stamm (Basel)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Muramatsu, M. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Metropolitan Univ., Setagaya-ku, Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Wechselwirkung von Oberflächenfilmen mit gelösten Substanzen. 5. Niederschlag von monomolekularen Schichten einiger amphipathischer Verbindungen aus Oberflächen wäßriger Lösungen von Kongorot und Kristallviolett.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 391–395, 1959.)

Es wurde versucht, Filme von Stearinsäure, Cholesterol, Cetylalkohol, Äthyl-*n*-hexadecyläther, Äthylstearat und Octadecylamin zu erhalten, indem man einzelne monomolekulare Schichten aus den Oberflächen von Wasser und wäßrigen Lösungen von Kongorot und Kristallviolett abtrug. Der Niederschlag der monomolekularen Schichten von Cetylalkohol, Äthyl-n-hexadecyläther und Äthylstearat war erfolglos, gleichgültig, ob das Substrat Farbstoff enthielt oder nicht. Andererseits konnten die monomolekularen Schichten der übrigen Verbindungen leicht auf der festen Phase von den Oberflächen des Wassers und der Farbstofflösungen aus niedergeschlagen werden. Der Einfluß von Farbstoffzusatz auf die scheinbare Filmausbreitung scheint zu zeigen, daß der Farbstoff an der Filmsubstanz haftet, obwohl die Ausbreitung von Fall zu Fall verschieden war. Letztere Unterschiede konnten erklärt werden, indem man den Ausgleich zweier entgegengesetzt gerichteter Faktoren berücksichtigte, die die Filmausbreitung beeinflussen: 1. Anstieg der Filmdicke als Folge des Haftens von Farbstoff, 2. Abnahme des Brechungsindex des Films infolge der weiten Trennung der *n*-Kohlenwasserstoffketten. Diese Überlegungen fanden eine Stütze durch die Daten über die Benetzbarkeit der Filme durch Benzol.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Meyiro, Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche von Quecksilber/Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. 4. Struktur adsorbierter Schichten langkettiger Fettsäure-Seifen.** (J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 461–467. 1959.)

Die Differentialkapazitäten der elektrischen Doppelschichten zwischen Quecksilber und wäßrigen Lösungen von Fettsäureseifen wurden mittels der Wechselstrombrücken-Methode bestimmt. Für die basische Lösung ($p_H = 8{,}8$ bis $9{,}2$) von Natriumlaurat bei 30° sind zwei Desorptionsmaxima im Kathodenbereich der Kurve festzustellen, die die Differentialkapazität in Abhängigkeit von der Spannung wiedergibt. Steigt die Temperatur (37,5°, 45°), so verschwindet das kleine Maximum schrittweise. Diese Erscheinungen lassen sich bei Voraussetzung der Existenz von zwei Phasen in der adsorbierten Monoschicht erklären. Diese Phasentrennung wird wahrscheinlich durch die Mischung der neutralen Molekeln mit der ionisierten Schicht verursacht. Im Falle der stark basischen Lösung tritt im allgemeinen ein kleines Maximum im Anodenbereich der Kurve auf, das durch die Rotation der langkettigen Ionen bedingt ist. Die Temperaturabhängigkeit dieses Maximums wird vom thermodynamischen Gesichtspunkte aus diskutiert. Natriumcaprylat zeigt etwa das gleiche Verhalten wie das -laurat. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Meyiro, Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber/Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. 5. Adsorbierte Mengen von Natriumcaprylat.** (J. chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. **80**, 465–467, 1959.)

Die Differentialkapazitäten der elektrischen Doppelschichten zwischen Quecksilber und Natriumcaprylatlösungen wurden bestimmt. Man fand, daß die adsorbierten Mengen an Caprylationen (R^-) vom Produkt aus den Konzentrationen der R^- und der entsprechenden Gegenionen (Na^+) abhängen. Der Vergleich der Kurven, die die Differentialkapazität in Abhängigkeit von der Spannung wiedergeben, läßt vermuten, daß die Aktivität des Caprylations gegenüber der Grenzfläche Quecksilber/Lösung kleiner ist als die des Oktylsulfations. In den Lösungen höherer Wasserstoffionenkonzentration ($p_H \leqq 6{,}4$) scheint die Grenzfläche durch Caprylsäuremolekeln ziemlich bedeckt zu sein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Flengas, S. N. und *E. Rideal* (Dept. of Chem., Imp. Coll., London, S.W. 7, Großbritannien). **Eine Untersuchung der Adsorption an der Oberfläche verdünnter Seifenlösungen mit Hilfe von radioaktiver Markierung.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 339 bis 349, 1959.)

Der zeitliche Ablauf der Adsorption von ^{14}C-markiertem Natriumstearat aus wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentration ohne und mit NaOH-Zusatz an der Grenzfläche Lösung/Luft wurde gemessen. Die nach der Zeit t pro cm^2 adsorbierte Menge Γ ist proportional $\sqrt{t}$, wie es zu erwarten ist, wenn die Adsorptionsgeschwindigkeit nur durch die Diffusion bestimmt wird. In NaOH-haltigen Lösungen erfolgt die Adsorption schneller als in Lösungen ohne Zusatz. Weiterhin wurde die Oberflächenspannung γ der Lösungen gemessen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit von γ wurde Γ nach der *Gibbs*schen Adsorptionsgleichung berechnet. Die so erhaltenen Werte sind bedeutend niedriger als die aus den Radioaktivitätsmessungen ermittelten. Als mögliche Ursache für die Diskrepanz wird eine Oberflächenassoziation, welche die Anwendbarkeit der *Gibbs*schen Gleichung beeinträchtigt, angegeben. *H. Lange* (Düsseldorf)

Hensley, J. W. u. *C. G. Inks* (Wyandotte, Mich., USA). **Die Aufnahme markierten zelluloseglykolsauren Natriums durch textile Fasern.** (Text. Res. J. **29**, 505–513, 1959.)

Die verwendete Zelluloseglykolsäure war mit ^{14}C markiert. Durch Aufbringen des Natriumsalzes auf Baumwolle wird die Ablagerung von Schmutz auf der Faser gehemmt. Für die Bedeckung mit einer monomolekularen Schicht sind 400–500 ppm erforderlich. Auf die Adsorption hat das p_H geringen, dagegen die Konzentration an überschüssigem Kation einen erheblichen Einfluß. Während Viskosekunstseide und Nylon ähnliche Effekte aufweisen (die Adsorption wird in diesen Fällen durch Alkylarylsulfonate beeinträchtigt), ist dies bei Acetatkunstseide, Orlon und Wolle nicht oder nur in geringerem Maße der Fall.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Matuura, R., H. Kimizuka, S. Miyamoto, R. Shimozawa u. *K. Yatsunami* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kyushu Univ., Hakozaki, Fukuoka, Japan). **Untersuchung der Adsorption von Detergentien an der Grenzfläche Lösung/Luft durch eine Radiotracermethode. 2. Die Kinetik der Adsorption von Natrium-Alkylsulfaten.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 404–470, 1959.)

Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Natriumdodecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat und Natriumhexadecylsulfat an der Grenzfläche Lösung/Luft wurde mittels einer Radiotracermethode bestimmt. Dabei fand man, daß der Überschuß des Detergens in der Oberfläche proportional seiner Konzentration in der Lösung ist und der Quadratwurzel der Alterungszeit während der ersten Adsorptionsstufe. Man fand, daß sich die Ergebnisse der Untersuchungen nicht durch die einfache Diffusionstheorie erklären lassen. Es wurde versucht, von der Voraussetzung einer Energieschranke auszugehen, und die Größe einer solchen Schranke wurde berechnet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Metzger, G. (Inst. f. physik. Chem. mit Metall- u. Werkstofflab. d. Univ. Halle-Wittenberg). **Oberflächenspannungsmessungen. 7. Über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Kupfer und die Oberflächenspannung von schmelzflüssigen Silber-Blei-, Silber-Wismut- und Kupfer-Blei-Legierungen.** (Z. physik. Chem. **211**, 1–25, 1959.)

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von reinem flüssigen Kupfer und die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von σ der schmelzflüssigen metallischen Zweistoffsysteme Silber-Blei, Silber-Wismut und Kupfer-Blei wurde mit der Blasendruckmethode untersucht. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Untersuchungen wurde der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung für die Schmelze des reinen Kupfers negativ gefunden. Es wird vermutet, daß die früheren Ergebnisse durch stark oberflächenaktive Verunreinigungen verfälscht waren. Die jetzt untersuchten metallischen Zweistoffsysteme zeigen sämtlich Neigung zur Entmischung, was sich in den stark negativen Mischungswärmen und den Zustandsdiagrammen (Mischungslücke im System Cu-Pb, Wendepunkt in den Liquiduspunkten Ag-Pb und Ag-Bi) ausdrückt. Bei diesen Systemen war starke Oberflächenaktivität zu beobachten. In bestimmten Konzentrationsbereichen zeigten sich positive Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung. Diese Ergebnisse stützen die Anschauung, daß die Erscheinungen und Gesetzmäßig-

keiten, die für die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung gelten, für alle Stoffklassen zutreffen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shartsis, L., H. F. Shermer und *A. B. Bestul* (Bur. of Stand., Washington, D. C., USA). **Oberflächenspannung von Erdalkaliboraten mit einem Gehalt von 3 Mol% Kaliumoxyd.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 242–249, 1959.)

Nach einer bereits früher beschriebenen Methode (*L. Shartsis, H. F. Shermer*, J. Amer. Ceram. Soc. **37**, 544, 1954) bestimmten Verf. die Oberflächenspannung von K_2O-haltigen MO-Boraten (MO = CaO, SrO, BaO) bis zu 40 Mol% MO. Der K_2O-Gehalt diente zur Vermeidung von Entmischungen. Bei niederen MO-Gehalten ergab sich ein positiver, bei hohen ein negativer Wert des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung. Der Übergang von positiven zu negativen Werten liegt bei den CaO-Boraten bei tieferen MO-Gehalten als bei den BaO-Boraten. Mit Hilfe der *Gibbs*schen Adsorptionsgleichung werden diese Verhältnisse in Zusammenhang gebracht mit den Ionenpotentialen der Kationen. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

c) *Elektrische Grenzflächenerscheinungen*

Bhatnagar, P. D. u. *A. K. Bhattacharya* (Chem. Lab. Agra Coll., Agra, Indien). **Untersuchungen über die kataphoretische Geschwindigkeit kolloider Teilchen durch die Grenzschichtmethode. 1. Charakteristische Änderungen in der Bewegung der Grenzschicht zwischen Eisen-(III)-Hydroxyd-Sol und KCl-Lösungen verschiedener Leitfähigkeiten als überstehende Medien.** (J. Indian Chem. Soc. **36**, 23–30, 1959.)

Die kataphoretische Geschwindigkeit von Eisen-(III)-Hydroxyd-Sol wurde bei verschiedenen Spannungen gemessen, wobei die KCl-Konzentration in der überstehenden Lösung bei Anwendung der Grenzschichtmethode in einem U-Rohr variiert wurde. Die Geschwindigkeit wurde ebenso bei Stromumkehr bestimmt. Die Kurven der funktionellen Darstellung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit gegen die Zeit zeigen drei ausgeprägte Stufen: in der ersten Stufe einen deutlichen Geschwindigkeitsanstieg, auf den ein praktisch konstantes Gebiet folgt, das wiederum durch einen neuen Anstieg ausgelöst wird. Bei Stromumkehr wird die Geschwindigkeit nur schwach reduziert, doch ist bei erneuter Stromumkehr nicht mehr die Ausbildung einer scharfen Grenzschicht zu beobachten. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der Komplikationen diskutiert, die bei der Bestimmung exakter Werte des ζ-Potentials zu berücksichtigen sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Meyiro, Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber/Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. I. Struktur der adsorbierten Schichten von Natriumoktylsulfat.** (J. Chem. Soc. Japan; Pure Chem. Sect. **80**, 343–346, 1959.)

Die Differential-Kapazitäten der elektrischen Doppelschicht zwischen Quecksilber und wäßrigen Salzlösungen von Natriumsulfat wurden durch die Methode der Impedanzbrücke gemessen. Bei Gegenwart von einfachen Salzen treten im allgemeinen zwei Desorptionsmaxima auf. Als wesentliches Ergebnis wurde hierbei das Auftreten eines Plateaus auf der Anodenseite festgestellt. Dieses läßt sich durch die Annahme einer Neuorientierung der adsorbierten Ionen in der Nähe des elektrokapillaren Maximums erklären, Auf der Kathodenseite sind polare Gruppen in der wäßrigen Phase, während sie auf der Anodenseite teilweise im Kontakt mit dem Metall stehen. Ohne Salze treten auf der Anodenseite keine Maxima auf. Die Abhängigkeit der adsorbierten Mengen von der Konzentration der Gegenionen wurde bestimmt und an Hand der funktionellen Darstellung der Differentialkapazität gegen die Spannung diskutiert. Die kritischen Mizellenkonzentrationen wurden über die Sättigungserscheinungen der Differentialkapazitäten ermittelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Meyiro, Toshima-ku,Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber/Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. II. Thermodynamische Berechnung der Überschüsse in der Oberfläche.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 347–348, 1949.)

Die Überschüsse des Oktylsulfations in der Oberfläche wurden thermodynamisch aus den Meßdaten über die Differentialkapazität (s. vorstehendes Referat) berechnet. Diese Rechenwerte stimmen ziemlich gut überein mit denjenigen Werten, die sich direkt aus den Kurven der Differentialkapazität ermitteln lassen, doch treten bei den Sättigungskonzentrationen Anomalien auf.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eda, K. (Dept. of Physics and Chem., Gakushuin Univ., Meyiro, Toshima-ku, Tokyo, Japan). **Struktur adsorbierter Schichten an der Grenzfläche Quecksilber/Lösung grenzflächenaktiver Substanzen. III. Struktur absorbierter Schichten von Natriumdecyl-Natriumdodecyl- und Natriumtetradecylsulfat.** (J. Chem. Soc. Japan; Pure Chem. Sect. **80**, 349–352, 1959.)

An der Grenzfläche Quecksilber/Lösung wurden die Differentialkapazitäten der elektrischen Doppelschicht in den Fällen gemessen, wo Natriumdecyl-Natriumdodecyl- und Natriumtetradecylsulfat die gelöste grenzflächenaktive Substanz bildeten. Die Meßergebnisse sprechen für das Auftreten einer Phasentrennung in der adsorbierten monomolekularen Schicht. Diese Phasentrennung kann durch die Abschirmung der Ladung der polaren Kopfgruppen durch den Gegenionenschwarm verursacht sein. Ebenfalls im Gegensatz zu den Beobachtungen im Falle des Natriumoktylsulfats werden hier zwei Spitzen auf der Anodenseite, sogar selbst bei Abwesenheit einfacher Salze, festgestellt. Diese Ergebnisse lassen die Bildung einer stabilen adsorbierten Doppelschicht auf der Anodenoberfläche erkennen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mirnik, M. u. *V. Pravdić* (Inst. „Ruder Bošković" u. Lab. of physic. Chem., Fac. of Sci., Univ., Zagreb, Kroatien, Jugoslawien). **Elektrokinetische Untersuchungen in dispersen Systemen. 3. Elektrokinetische Potentiale von Silberjodid, ermittelt durch Messung des Strömungspotentials und auf elektroosmotischem Wege.** (Croat. Chem. Acta **30**, 213–221, 1958.)

Der Nullpunkt des ζ-Potentials auf mit einem Neutralelektrolyten koaguliertem AgJ hat einen Wert zwischen pAg 5,1 und 6,2, in welchem Gebiet er nicht reproduzierbar ist. Dieser Wert ergibt sich aus Strömungspotential und Elektroosmose. Die Verschiebung des Nullpunktes gegen niedrigere

pAg-Werte ist am geringsten für das dreiwertige und am höchsten für das einwertige Kation. Das ζ-Potential ist unabhängig vom pJ-Wert, wenn dieser zwischen 3 und 9 liegt. Konzentrationsänderung des Neutralelektrolyten von 1×10^{-4} auf 1×10^{-2}-n bewirkt eine Erniedrigung des ζ-Potentials um einen Faktor von 3 bis 4. Es wird der Zusammenhang zwischen dem ζ-Potential und der Koagulation durch Neutralelektrolyte wie auch der isoelektrischen Koagulation diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Ghosh, B. N. u. *P. K. De* (Physic. Chem. Labs., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Untersuchungen über die Koagulationsgeschwindigkeit und das elektrokinetische Potential von Lanthanoxyd-Hydrosol.** (J. Indian Chem. Soc. **35**, 837 bis 841, 1958.)

Die Koagulation von Lanthanoxyd-Sol und deren Abhängigkeit vom elektrokinetischen Potential wurde untersucht. Das wahre elektrokinetische Potential wurde unter Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeitskorrektur berechnet. Man fand, daß im Gebiete der langsamen und der schnellen Koagulation das wahre ζ-Potential 31,5 bzw. 32,2 mV beträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N. u. *P. K. De* (Physic. Chem. Labs., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Koagulation und elektrokinetisches Potential von Uranyl-Ferrocyanid-Sol.** (J. Indian Chem. Soc. **36**, 171–175, 1959.)

Nach der elektroosmotischen und der elektrophoretischen Methode wurde das scheinbare elektrokinetische Potential ζ_a eines Uranyl-Ferrocyanid-Sols bestimmt. Meßbereich war das Gebiet der langsamen Koagulation, wobei die *Smoluchowski*sche Gleichung für den Fall der Gegenwart von Elektrolyten mit Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit in solchen Konzentrationen, wo ihr Koagulationsvermögen äquivalent war, angewandt wurde. ζ_a wurde ebenfalls im Bereiche der schnellen Koagulation nach der elektroosmotischen Methode gemessen. Das wahre elektrokinetische Potential ζ wurde bei Durchführung einer Korrektur für die Oberflächenleitfähigkeit mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + m\frac{1}{S}$$

bestimmt, worin m eine Konstante bedeutet, in die Oberflächenleitfähigkeit und andere Glieder eingehen, S die spezifische Leitfähigkeit innerhalb der flüssigen Phase, wenn deren Elektrolytkonzentration äquivalentes Koagulationsvermögen besitzt. Aus den Meßergebnissen wird geschlossen, daß eine bestimmte Koagulationsgeschwindigkeit für das Uranyl-Ferrocyanid-Sol durch verschiedene Elektrolyte durch einen ganz bestimmten Wert des wirklichen ζ-Potentials charakterisiert ist, unabhängig von der Wertigkeit der verwendeten Gegenionen. Weiter fand man, daß der Unterschied in den Werten für das wahre ζ-Potential bei langsamer und schneller Koagulationsgeschwindigkeit nur sehr klein ist. Dies spricht für die Existenz einer kritischen Zone des ζ-Potentials für die Koagulation des Kolloids.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Herak, M. J., J. Kratohvil, M. M. Herak u. *M. Wrischer* (Inst. „Ruder Bošković", Dept. of physic. Biochem., „Andrija Stampar", School of Public Health, Fac. of Med.; Lab. of Physic. Chem., Fac. of Sci., Univ., Zagreb, Kroatien, Jugoslawien). **Untersuchung monodisperser Hydrosole von Metalljodaten durch Lichtstreuungsmessungen und im Elektronenmikroskop.** (Croatica Chem. Acta **30**, 221–231, 1958.)

Monodisperse Hydrosole von Lanthan- und Bleijodat wurden hergestellt und ihre Eigenschaften durch Messung der Lichtstreuung sowie durch Beobachtungen im Elektronen- und im Lichtmikroskop, ferner durch Messung der Absetzgeschwindigkeit der Teilchen ermittelt. Diese Sole zeigten *Tyndall*-Spektren mit sehr hellen Farbbanden, was darauf hinweist, daß in ihnen kugelförmige Teilchen ziemlich einheitlicher Größe vorliegen müssen. Die im allgemeinen sehr instabilen Bleijodatsole konnten durch einfache Filtration durch Filtrierpapier stabilisiert werden. Damit war eine Ladungsumkehr der Teilchen verbunden. Das Wachsen des Lanthanjodats erfolgte wesentlich langsamer. Der Verlauf der Winkelabhängigkeit des von den Metalljodatteilchen gestreuten Lichtes entsprach demjenigen typischer monodisperser Systeme aus kugelförmigen Teilchen, deren Radius etwa 10^{-5} cm beträgt. Dies konnte auch im Elektronenmikroskop bestätigt werden. In einem typischen Lanthanjodat-Sol fanden sich Teilchen von etwa 0,7 μ Radius, in einem Bleijodat-Sol solche von etwa 0,86 μ. Der Unterschied in der Teilchengröße zwischen verschiedenen Solen war ziemlich beträchtlich, was in erster Linie auf die individuellen Reaktionsbedingungen beim Mischen der einzelnen Lösungen zurückzuführen sein dürfte. Der Bildungsmechanismus für monodisperse Metalljodat-Hydrosole wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Packter, A. (106 Howberry Road, Canons Park, Middlesex, Großbritannien). **Untersuchungen über die langsame Koagulation und die Strukturbildung in konzentrierten Solen aus anisometrischen Teilchen. 1. Faktoren, die die Stabilität bestimmen. Oberflächenpotential und Geschwindigkeit der Gelbildung in thixotropen Solen von unlöslichen Metallsalzen.** (Z. physik. Chem. **211**, 40–51, 1959.)

Die vorliegenden experimentellen Daten über die Stabilität thixotroper Sole von unlöslichen Metallsalzen mit anisometrischen Teilchen werden diskutiert. Die Veränderung der Stabilität und die Geschwindigkeit der Gelbildung in Abhängigkeit von den Konzentrationen von Koagulator und Peptisator werden hinreichend durch die Theorie von *Verwey-Overbeek* und den aus dieser abgeleiteten Beziehungen erklärt. Elektrolytzusatz zu den konzentrierten Solen bewirkt langsame Koagulation und Orientierung der Teilchen, die die Ausbildung einer thixotropen Gelstruktur ermöglicht. Die Gelbildungsgeschwindigkeit nimmt mit der Quadratwurzel der Konzentration des Koagulators ab, in gleicher Weise, wie das bereits an verdünnten und nicht gelbildenden Solen beobachtet wurde. Die Strukturbildung bewirkt eine weitere Reduktion der Gesamt-Abstoßungsenergie zwischen aufeinandertreffenden Teilchen um etwa 1 bis 5 kT. Dieser Betrag ist zusätzlich zu demjenigen, der durch die Kompression der Doppelschicht bewirkt wird. Weitere Elektrolytzugaben führen zur Eliminierung des zweiten Potentialminimums mit Werten zwischen 3 und 8 kT, und entsprechend zu

schneller Flockung und Synärese. Peptisatorzusatz verursacht Zunahme des Oberflächenpotentials und der Stabilität, während die Gelbildungsgeschwindigkeit abnimmt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sasaki, T. u. *K. Osaka* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Metropolitan Univ., Setagaya-ku, Tokyo, Japan). **Bestätigung der Bildung kolloider Teilchen in wäßriger Kobaltsalzlösung durch Radiotracer-Elektrodialyse.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 490–493, 1959.)

Der Lösungszustand von Kobaltionen wurde in 10^{-3}-molarer wäßriger Lösung von $CoCl_2$ bei Variation des p_H-Wertes mittels einer Radiotracer-Elektrodialyse in Verbindung mit gewöhnlicher Filtration untersucht. Dabei konnte die Bildung kolloider Teilchen innerhalb der Lösung im p_H-Bereich von 6 bis 12 bestätigt werden. Diese vermögen zwar Filtrierpapier zu durchdringen, jedoch nicht Cellophanmembranen. Bei $p_H \approx 8$ trat die Bildung makroskopischer Niederschläge von Co(II)-Hydroxyd ein, während praktisch sämtliche Co-Ionen bei einem p_H-Wert von über 10 gefällt wurden. Der aus dem Löslichkeitsprodukt des Co(II)-Hydroxyds berechnete p_H-Wert für die Bildung von unlöslichem Co(II)-Hydroxyd in 10^{-3}-molarer wäßriger Kobaltsalzlösung muß nach den Feststellungen dieser Untersuchung zwischen demjenigen p_H-Wert liegen, bei dem die Bildung kolloider Teilchen einsetzt, und demjenigen p_H-Wert, bei dem die Bildung eines makroskopischen Agglomerats zu beobachten ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Bell, W. E. (Union Res. Center, Union Oil Comp. of California, Brea, Cal., USA). **Einfluß des mizellaren Verhaltens auf die Adsorptionseigenschaften zweier oberflächenaktiver Stoffe.** (J. Phys. Chem. **63**, 299–300, 1959.)

Die Adsorptionsisothermen von Igepal CA-630, einem Alkylarylpolyglykoläther und von Pluronics L 44, einem Kondensat aus Äthylenoxyd mit Propylenglykol und -oxyd, aus wäßrigen Lösungen an Quarzsand werden miteinander verglichen. Während die Adsorption des Pluronics im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich stark ansteigt, bleibt sie beim Igepal oberhalb einer bestimmten Konzentration praktisch konstant. Das wird darauf zurückgeführt, daß beim Igepal eine kritische Mizellbildungskonzentration existiert, während beim Pluronics auch in höheren Konzentrationen praktisch keine Mizellen gebildet werden. Mit dieser Annahme stimmt die Beobachtung überein, daß die Oberflächenspannung der Lösungen des Pluronics mit zunehmender Konzentration monoton abfällt, während sie beim Igepal von einer bestimmten Konzentration an konstant bleibt.
H. Lange (Düsseldorf)

Kölbel, H. und *P. Kühn* (Inst. f. Techn. Chem. der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg). **Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe. I. Messungen an p-n-Alkyl-benzolsulfonaten.** (Angew. Chem. **71**, 211–215, 1959.)

An wäßrigen Lösungen reiner Natrium-p-n-alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylkette wurden mehrere Eigenschaften, die von textiltechnischem Interesse sind, untersucht. Für die Erniedrigung der stalagmometrisch gemessenen Oberflächen- und Grenzflächenspannung sowie für das Netz- und Schaumvermögen der 0,005 molaren Lösungen bei 60° wurden Maxima bei 12 bis 14 C-Atomen in der Alkylkette gefunden, während das Emulgiervermögen unter den gleichen Bedingungen bei 8 bis 12 C-Atomen am ausgeprägtesten ist. Das bei 95° gemessene Wasch- und Schmutztragevermögen nimmt jedoch mit steigender Kettenlänge im gesamten untersuchten Bereich stetig zu. Die Schaumbeständigkeit ist im sauren Medium erheblich besser und im alkalischen ein wenig geringer als im neutralen. Mit steigender Wasserhärte verschiebt sich das Maximum des Schaumvermögens nach kleineren Kettenlängen. Die Waschwirkung von Gemischen einzelner Homologen liegt im allgemeinen zwischen der Wirkung der reinen Komponenten. *H. Lange* (Düsseldorf)

Nash, T. (Central Public Health Lab., Colindale Ave., London N.W. 9, Großbritannien). **Eintritt der zeitabhängigen Organisation in einer homologen Micellen-Reihe.** (Nature **182**, 1536, 1958.)

Ziel dieser Untersuchung bildete die Feststellung, an welchem Punkte innerhalb einer homologen Reihe Micellen aus solchen Substanzen in wäßrigem Medium über längere Zeiträume in einem strukturellen Ungleichgewichtszustand verharren können. Zu diesem Zwecke wurden wäßrige Lösungen von C_nH_{2n+1}-trimethylammoniumbromiden ($n = 12$, 14, 16, 18), die geringe Na_2SO_4-Zusätze enthielten, bei 25° im Konzentrationsbereich nahe der kritischen Konzentration der Micellenbildung durch Verfolgung der Fluoreszenzlöschung mit Dichlorfluorescein als Indikator geprüft. Dabei ergab sich, daß die C_nH_{2n+1}-trimethylammoniumbromidlösungen mit $n = 12$ und $n = 14$ stets vollständig durch ihre Zusammensetzung definiert waren, während dagegen im Falle der C_nH_{2n+1}-trimethylammoniumbromidlösungen mit $n = 16$ und $n = 18$ die die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung vom Logarithmus der Konzentration wiedergebende Kurve stets eine Hystereseschleife zeigte, deren beide Zweige auftraten, je nachdem Na_2SO_4 oder das C_nH_{2n+1}-trimethylammoniumbromid zuerst gelöst wurde. Diese Betrachtungen lassen vermuten, daß Organisationsüberlagerungen in homogener Lösung bereits bei verhältnismäßig unkomplizierten Molorganisationen auftreten können, also bereits in Micellen aus Paraffinkettensalzen mit 15 oder 16 C-Atomen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Woermann, D. (Dept. of Chem., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Über das unterschiedliche Verhalten eines Polyelektrolyten und eines Polyelektrolyt-Gels mit seifenähnlichen Strukturelementen gegenüber Chlor- und Bromionen.** (Z. physik. Chem. N. F. **19**, 65–82, 1959.)

Aus unvernetztem Poly-4-vinylpyridin wurden durch partielle Quaternisierung mit Dodecylbromid mehrere Polyseifen mit verschiedenem Gehalt an Dodecylgruppen hergestellt. Teilweise wurden diese Seifen in solche mit Chlor anstatt Brom als Gegenion umgewandelt. In analoger Weise wurden aus räumlich vernetztem Poly-4-vinylpyridin Polyseifen-Gele als Bromide und Chloride erhalten. Bei den Polyseifen wurden die Lichtdurchlässigkeit und die Viskosität der 1%igen Suspensionen, bei den Polyseifen-Gelen das Wasseraufnahmevermögen und der Selektivitätskoeffizient für Brom- gegenüber Chlorionen in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad der nicht quaternisierten Pyridingruppen gemessen.

Die Versuchsergebnisse deuten auf die Existenz eines „kritischen Abstandes" der Dodecylgruppen,

bei dessen Unterschreiten das Assoziationsbestreben dieser Gruppen zu einer Knäuelung der Kettenmoleküle und weiter zu einer Aggregation der Knäuel zu größeren Partikeln führt. Dabei treten charakteristische Änderungen der gemessenen Eigenschaften auf. Der kritische Abstand ist für eine gegebene Polyseife an einen „kritischen Dissoziationsgrad" gebunden, der seinerseits vom Quaternisierungsgrad der Polyseife abhängt und für das Bromid größer ist als für das Chlorid. In einem bestimmten Bereich des Dissoziationsgrades zeigen die Polyseifen-Gele eine ausgesprochene Selektivität für Brom- gegenüber Chlorionen. Es besteht eine Analogie zwischen dem kritischen Dissoziationsgrad der Polyseifen und der kritischen Konzentration der gewöhnlichen Seifen.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Anderer, F. A. (Max-Planck-Inst. f. Virusforsch., Tübingen). **Zur N-terminalen Konfiguration der Peptiduntereinheit im Protein des Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforsch. **14b**, 363–369, 1959.)

Durch Abbau des Tabakmosaikvirus-Proteins mit Chymotrypsin und Pepsin konnten die Peptide Ala-Asp-Pro-Ileu-Glu-Leu und Asp-Pro-Leu-Val-Thr isoliert werden. In diesen traten die Sequenzen Pro-Ileu-Glu und Pro-Leu-Val auf, die bereits früher als N-terminale Gruppen betrachtet wurden. Weiter konnte die Struktur des Acetyl-Seryl-Tyrosin-Dipeptids entsprechend den Angaben von *Narita* bestätigt werden. In den isolierten Peptiden und in synthetischen α-Asparagyl-Prolin-Peptiden ist die Bindung zwischen Asp und Pro sehr labil gegenüber Säurehydrolyse. Dies erklärt, warum die Prolinsequenzen als Endgruppen des TMV-Protein nach Behandlung mit Trichloressigsäure festgestellt werden. Die ε-Aminogruppen der beiden Lysin-Reste in der Peptidkette reagieren mit Dinitrofluorbenzol. Eine Seitenkette kann demnach nicht an diesen Aminogruppen hängen. Die Ergebnisse stützen die von *Narita* und *Fraenkel-Conrat* vermutete lineare Struktur der Peptidkette mit N-terminalem Acetyl-Seryl-Tyrosin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bailey, J. L. u. *R. D. Cole* (Rockefeller Inst., New York 21, N. Y., USA). **Untersuchungen über die Reaktion zwischen Sulfid und Proteinen.** (J. biol. Chem. **234**, 1733–1739, 1959.)

Ein Disulfid läßt sich in zwei Molekel des entsprechenden S-Sulfonates durch Einwirkung von Natriumsulfid bei $p_H = 7{,}4$ in Gegenwart eines Oxydationsmittels (z. B. o-Jodosobenzoat oder Tetrathionat) überführen. Diese Methode wurde mit Cystin, SS-Glutathion, Insulin, Ribonuklease, Chymotrypsinogen und Trypsinogen untersucht, wobei die Reaktion durch amperometrische Titration verfolgt wurde. Die S-Sulfonat-Derivate von Cystein und Glutathion lassen sich in Ionenaustauscherkolonnen (DOWEX 1-X 8) trennen. Die Empfindlichkeit der Disulfidbindungen ist in den einzelnen Proteinen verschieden: so benötigt man bei Ribonuklease Harnstoffkonzentrationen der Molarität 8 und ein Oxydationsmittel, während im Falle des Chymotrypsinogens Harnstoff nicht notwendig ist und Luft bereits als ziemlich wirksames Oxydationsmittel ausreicht. In 8-mol. Harnstofflösungen können bei 38° und $p_H = 7{,}4$ bei Einwirkung von Jodobenzoat sämtliche untersuchten Proteine vollständig in ihre S-sulfonierten Produkte umgewandelt werden. Die S-Sulfonate der Glycyl- und Phenylalanyl-Ketten des Insulins ließen sich in einer DOWEX 50-X 2-Säule trennen, und ihre Reinheit wurde durch Aminosäurenanalyse ermittelt. Die Aminosäurenanalyse des S-Sulfonats von Chymotrypsinogen zeigte, daß die Sulfitmethode außer Cystin keine der übrigen Baustein-Aminosäuren angreift. Allerdings ist ein Tryptophan-Verlust von 5 bis 7% möglich. Die S-sulfonierten Derivate der Glycylkette des Insulins und der S-Sulfo-ribonuklease sind frei löslich, während die Derivate der Phenylalanylkette des Insulins, des Chymotrypsinogens und des Trypsinogens unter den meisten Bedingungen nicht in Lösung gebracht werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bray, R. C., B. G. Malmström u. *T. Vänngård* (Insts. of Biochem. and Biophysics, Univ. of Uppsala, Schweden). **Elektronenspin-Resonanz von Xanthin-Oxydase-Lösungen.** (Biochem. J. **71**, 24 P bis 25 P, 1959.)

Bei Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen an Lösungen von aktiver und inaktiver Xanthinoxydase, die teils mit Xanthin oder Natriumdithionit vorbehandelt waren, ergab sich, daß Fe darin stets in zweiwertigem Zustand vorliegt, ferner daß Mo bei Gegenwart des Substrats reduziert wird und freie Radikale entstehen. Wenn auch bisher nicht feststeht, daß die bei Gegenwart des Substrats eintretenden Änderungen für den Eintritt der Enzymreaktion notwendig sind, so bilden diese doch bis jetzt die stärkste Stütze für die Annahme, daß Mo und freie Radikale an den Redoxreaktionen bei der Xanthinoxydasewirkung teilnehmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caro, W. (Physik.-chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Das Verhalten von Hämoglobin und seinen Derivaten in organischen Lösungsmitteln 3. Über die Klasse der Kathämaglobine.** (Z. physik. Chem. **210**, 292–324, 1959.)

Eine Reihe von Rinder-Kathämoglobinen und ihre Absorptionsspektren wurden untersucht. Eine Reihe von Reaktionen konnte spektrophotometrisch beobachtet werden. Die Struktur des Kathämoglobins wird an Hand der Untersuchungsergebnisse diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carter, J. R. (Dept. of Pathology, Coll of Med., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Amperometrische Titration von Disulfid- und Sulfhydrylgruppen in Proteinen in 8-molaren Harnstofflösungen.** (J. biol. Chem. **234**, 1705–1710, 1959.)

Beschreibung einer genauen quantitativen Methode zur Bestimmung von Sulfhydryl- und Disulfidgruppen in Proteinen. Im Falle der Disulfidbindungen verwendet man Sulfitolyse und argentometrische, amperometrische Titration der Proteine in 8-mol. Harnstofflösungen bei 37°. Die Methode zur Bestimmung der Sulfhydrylgruppen ist ähnlich, doch wird dort Karbonat anstelle von Na_2SO_3 im Titrationsgemisch verwendet. Native, Fraktion „A" und oxydierte Ribonuklease, Insulin, Trypsin, Pepsin, Rinderserumalbumin und Prothrombin wurden auf diesem Wege titriert. Alle zur Verfügung stehenden Disulfidbindungen wurden quantitativ

gespalten. Es konnte gezeigt werden, daß sich diese Methode auch zur Titration dieser Gruppen im normalen menschlichen Serum eignet. Eine reproduzierbare Beziehung zwischen der Harnstoffkonzentration und der Anzahl der gespaltenen Disulfidbindungen konnte für den Fall der Ribonuklease ermittelt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hagihara, B., K. Tagawa, I. Morikawa, M. Shin u. *K. Okunuki* (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Kristallines Cytochrom C. 5. Kristallisation des Cytochroms C aus Weizenkeimen.** (J. Biochem. Japan **46**, 321–327, 1959.)

Weizenkeime wurden mit Äthylacetat behandelt, und anschließend wurde Cytochrom C daraus durch Ammoniumsulfatlösung extrahiert. Die Fraktionierung wurde ebenfalls mit Ammoniumsulfat durchgeführt. Die Fällung bei Sättigungsgraden zwischen 75 und 95% wurde dialysiert, an Amberlite XE-64 adsorbiert, dann mit 0,3-*n* Ammoniumpuffer von $p_H = 7$ nach Auswaschung der Kolonne mit 0,1-*n* Puffer eluiert. Dieser Prozeß wurde wiederholt und dann das Cytochrom C zunächst im oxydierten und anschließend im reduzierten Zustande chromatographiert. Das gereinigte Cytochrom C konnte dann leicht zur Kristallisation gebracht werden in einer ähnlichen Weise wie das Cytochrom C der Säugetiere. Die Kristalle hatten die Form langer Plättchen; die Ausbeute betrug etwa 3 Mikromole pro 10 kg Weizenkeime.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kalnitsky, G. u. *H. Resnick* (Dept. of Biochem., Coll. of Med., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Der Einfluß von Veränderung der Sekundärstruktur auf die Aktivität von Ribonuklease.** (J. biol. Chem. **234**, 1714–1717, 1959.)

Die Enzymaktivität der Ribonuklease wurde als Funktion der Temperatur im Bereiche zwischen 30° und 80° bestimmt. Bei $p_H = 5$ konnte für die enzymatische Reaktion ein kritisches Temperaturintervall zwischen 50° und 55° ermittelt werden, in dem die Entfaltung des Moleküls einsetzt. Die scheinbare Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt etwa 20500 Kalorien. Die aus den Aktivitätsdaten ermittelten thermodynamischen Parameter $\Delta H°$ und $\Delta S°$ für die reversible Reaktion natives $\rightleftharpoons$ denaturiertes Protein lassen lokalisierte Denaturierung des Enzyms vermuten. Es wird geschlossen, daß ein Teil der Sekundärstruktur des Ribonukleasemoleküls mitverantwortlich für dessen katalytische Aktivität ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maeda, A. u. *A. Oikawa* (Lab. of Biochem., Fac. of Sci., Univ., Osaka, Japan). **Rotationsdispersion von nativer und denaturierter Taka-Amylase A.** (J. Biochem. Japan **46**, 495–498, 1959.)

Die Dispersion der optischen Drehungen von Lösungen nativer, dialysierter und von mit Äthylendiamintetraessigsäure behandelter *Taka*-Amylase A sowie ihres harnstoffdenaturierten Derivates wurde gemessen. Dabei fand man für native *Taka*-Amylase A einen ungewöhnlich hohen λ_c-Wert im Vergleich zu anderen Proteinen. Es wird angenommen, daß dies eine Folge des Kalziumgehaltes des Moleküls ist, der eine höhere Organisationsform bedingt, während das von Kalzium befreite Enzym eine gefaltete Struktur wie die gewöhnlichen Proteine besitzen dürfte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lohss, F. u. *J. Wollensau* (Med. Univ.-Klinik u. Poliklinik Tübingen). **Zur Natur der Bence-Jones-Proteine.** (Z. Naturforsch. **14b**, 328–340, 1959.)

Drei *Bence-Jones*-Proteine mit den Sedimentationskonstanten 4,5, 4,0 und 3,7, bzw. 3,6 *S* ließen sich durch Ammoniumsulfat-Fraktionierung in elektrophoretisch reiner Form isolieren, ebenso zwei Myelom-Globulin-Fraktionen. Es zeigte sich, daß die *Bence-Jones*-Proteine einen wesentlich geringeren Kohlehydratgehalt als die Myelom-Globuline aus den gleichen Patienten oder normales γ-Globulin besitzen. Die untersuchten *Bence-Jones*-Proteine erwiesen sich als relativ einheitliche Antigene, die mit den Myelom-Globulinen derselben Patienten stärkere Präzipitinreaktionen lieferten als mit normalen Humanserum-Globulinen (vor allem γ-Globulin). Man fand, daß unter den drei *Bence-Jones*-Proteinen keine immunbiologische Identität besteht und der Grad der jeweiligen Antigenverwandtschaft verschieden ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Okazaki, T. u. *K. Tsushima* (Biochem. Lab., Nippon Medical School, Tokyo, Japan). **Wechselwirkung zwischen der Funktion der Häm-Proteine und Struktur-Modifikationen ihrer Proteinteile. 10. Über die Reaktion zwischen reduziertem Hämoglobin und Äthylisocyanid und den Einfluß von Harnstoff auf diese Reaktion.** (J. Biochem. Japan **46**, 433–443, 1959.)

Aus adsorptionsspektroskopischen Untersuchungen ergab sich, daß bei der Reaktion zwischen reduziertem Hämoglobin und Äthylisocyanid eine Häm-Häm-Wechselwirkung auftreten muß, Es wird angenommen, daß die Dissoziationskonstanten der Häm-gebundenen sauren Gruppen des Äthylisocyanid-Hämoglobins denen des Oxyhämoglobins ähnlich sind. Bei Gegenwart von 6,0-molarem Harnstoff nahm die Häm-Häm-Wechselwirkung ab, die Affinität zur Kombination mit Äthylisocyanid stieg dagegen an, während der *Bohr*-Effekt verschwand. War die Harnstoffkonzentration jedoch geringer, so blieb die Häm-Häm-Wechselwirkung bestehen, und die Affinität zu Äthylisocyanid nahm nur schwach zu. Mit steigender Harnstoffkonzentration wurde der *Bohr*-Effekt kontinuierlich abgeschwächt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Resnick, H., J. R. Carter u. *G. Kalnitsky* (Depts. of Biochem. and Pathology, Coll. of Med., State Univ. of Iowa, Iowa City, Ia., USA). **Die Beziehung zwischen Disulfidbildungen und Aktivität in Ribonuklease.** (J. biol. Chem. **234**, 1711–1713, 1959.)

Die Disulfidbindungen von Ribonuklease wurden amperometrisch bestimmt. Bei 37° gelingt die Spaltung der vier Cystinbrücken nur in Gegenwart von Harnstoff. Durch Spaltung einer Disulfidbindung wird nur geringer Aktivitätsverlust festgestellt. Auch nach der Spaltung von zwei Disulfidbrücken bleibt die Aktivität hoch. Sind 3,9 Disulfidbrücken gespalten, so läßt sich in 6-mol. Harnstofflösungen noch 27 bis 37% der ursprünglichen Aktivität nachweisen. In 8-mol. Harnstofflösungen wird das Enzym vollständig inaktiviert. Die Bedeutung dieser Strukturänderungen in Bezug auf die Aktivität des Enzyms Ribonuklease wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Steel, A. E. (Biochem. Dept., Killingbeck Hosp., Leeds, Großbritannien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an vier Makroglobulinen.** (Clinica Chimica Acta **4**, 420–423, 1959.)

Aus vier Seren wurden Euglobuline mit Gehalt an Makroglobulinen durch Verdünnen mit Wasser isoliert. Sie wurden geprüft hinsichtlich Stabilität, elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit, Anfärbereaktion, UV-Absorption und isoelektrischer Fällung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sugano, H. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ., Niigata, Japan). **Untersuchungen über die Proteine des Eidotters. 5. Untersuchungen über die Homogenität und andere Eigenschaften von α- und β-Lipovitellin mittels Elektrophorese und Ultrazentrifuge.** (J. Biochem. Japan **46**, 417–424, 1959.)

α- und β-Lipovitellin erwiesen sich als elektrophoretisch homogen im p_H-Bereich 6,8 bis 9,9 bzw. 4,9 bis 10,5, während bei $p_H = 4{,}2$ beide Proteine heterogen waren. In der Ultrazentrifuge erwiesen sich beide Proteine bei $p_H = 9{,}8$ und Ionenstärke 0,15 als heterogen. Für β-Lipovitellin wurde durch die elektrophoretische Analyse der isoelektrische Punkt bei $p_H = 5{,}9$ bei Vorliegen einer Ionenstärke von 0,30 gefunden. Aus der Veränderung der Beweglichkeit des β-Lipovitellins in Abhängigkeit von der Pufferzusammensetzung fand man, daß die zweiwertigen Anionen, wie z. B. Karbonat und Sulfat, zur Bindung an das β-Lipovitellin befähigt sind, dagegen nicht einwertige Ionen, wie Ammonium und Chlorid. Die Wanderungsgeschwindigkeit des β-Lipovitellins im elektrischen Feld hing von der Ionenstärke des Puffers ab. Sie nahm mit steigender Ionenstärke deutlich ab. Über die Lösungseigenschaften des ß-Lipovitellins im p_H-Bereich von 4,0 bis 10,0 konnte einige Aufklärung erzielt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Tsuda, Y. (Res. Center, Toyo Rayon Co. Ltd., Otsu, Shiga, Japan). **Lösungswärme von methanolisierter Zellulose.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 372 bis 374, 1959.)

Die Lösungswärme für methanolisierte Zellulosefasern wurde gemessen und daraus die Differenz in der Kohäsionsenergie der einzelnen Proben ermittelt. Man fand, daß die Kohäsionsenergie methanolisierter Zellulose der experimentell ermittelten Seitenorientierung der Kristallite entspricht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zebec, M., G. Deželić, J. Kratohvil u. *K. F. Schulz* (Dept. of physic. Biochem. „Andrija Štampar" School of Publ. Health, Fac. of Med., Univ., Zagreb, Kroatien, Jugoslawien.) **Bemerkungen über das Brechungsinkrement von Dextran für die Molekulargewichtsbestimmung durch Lichtstreuung.** (Croat. Chem. Acta **30**, 251–256, 1958.)

Beim Vergleich der Literaturdaten für das Brechungsinkrement von Dextran in Wasser ergaben sich bei der Wellenlänge 546 mμ beträchtliche Differenzen. In Anbetracht der Tatsache, daß dn/dc als quadratisches Glied in die Gleichung eingeht, die Trübung und Molekulargewicht verbindet, können solche Unterschiede zu ernsthaften Fehlberechnungen des Molekulargewichtes führen. Einige Autoren fanden auch eine anomale Dispersion im Falle des Dextran (d. h. größere dn/dc-Werte bei größeren Wellenlängen). Die vorliegenden Brechungsinkrement-Werte von Dextran werden im Zusammenhang mit der großen Bedeutung der Lichtstreuungsmessungen für die Molekulargewichtsbestimmung diskutiert. Eigene Messungen ergaben folgende Werte: (dn/dc in $cm^3\ g^{-1}$): 0,1518 ± 0,0012 für 636 mμ; 0,1481 ± 0,0013 für 546 mμ; 0,1476 ± 0,0013 für 578 mμ. Die Dispersion war normal, und die Genauigkeit der Messungen lag innerhalb ± 1%. Diese Werte stimmen ziemlich gut mit den Mittelwerten aus den Literaturdaten überein.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heyn, A. N. J. (Clemson, S. C., USA). **Elektronenmikroskopische Beobachtungen betreffend eine schraubenförmige Struktur bei Stärke.** (Text. Res. J. **29**, 366–368, 1959.)

Aus elektronenmikroskopischen Beobachtungen (schraubenförmige Strukturen) an festen Präparaten aus bei 70° gelöster Stärke (mittels Platin bedampft) wird geschlossen, daß die Anordnung der Makromoleküle im Stärkekorn ähnlich der Anordnung der Makromoleküle in den Sphärolithen synthetischer Polymerer ist.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stein, H. H. u. *J. Guarnaccio* (Chicago, Ill., USA) **Infrarotuntersuchung oxydierten Keratins.** (Text. Res. J. **29**, 492–496, 1959.)

Keratin wurde in Form von Menschenhaar, Wolle und Kallus verwendet. Waren diese Materialien zuvor mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so trat bei 9,6 μ eine charakteristische Absorption auf. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Martin, C. J., J. Golubow u. *E. A. Axelrod* (Biochem. Dept., Univ. of Pittsburgh, School of Med., Pittsburgh, Pa., USA). **Eine schnelle und empfindliche spektrophotometrische Methode zur Chymotrypsinbestimmung.** (J. Biol. Chem. **234**, 294–298, 1959.)

In dieser Arbeit wird eine Methode beschrieben, die eine Chymotrypsinbestimmung von kleinen Mengen dieses Fermentes bis herab zu 4,5 μg gestattet. Als Substrat dient N-Carbobenzoxyl-L-Tyrosin-p-Nitrophenol. Es wird die initiale Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, indem mit dem Spektrophotometer die p-Nitrophenolfreisetzung verfolgt wird. Diese Freisetzung ist p_H-abhängig. Es ist aber auch möglich, die Abnahme der Substratmenge auszumessen. Die kinetischen Konstanten der enzymatischen Reaktion, die der Bestimmungsmethode zugrunde liegen, sind bestimmt worden. Einzelheiten der Methode entnehme man dem Original. *W. Stamm* (Basel)

Skou, J. C. (Inst. of Physiol., Univ. of Aarhus, Dänemark). **Untersuchungen über den Einfluß des Entfaltungsgrades und der Orientierung der Seitenketten auf die Aktivität eines oberflächen-gespreiteten Enzyms.** (Biochem. Biophys. Acta **31**, 1–10, 1959.)

Eine große Anzahl von Zellproteinen ist an der Grenzschicht Lipoid/Wasser lokalisiert. Man muß annehmen, daß dabei die Proteinketten teilweise entfaltet sind und sich die Seitenketten in irgendeiner Art und Weise bezüglich der Grenzschicht orientiert haben. Da manche Proteine Enzyme sind, interessiert es, ob der Grad der Entfaltung der Proteinketten und ihre Orientierung irgendwie einen Einfluß auf die Fermentaktivität haben.

Die Untersuchungen wurden an Acetylcholinesterase vorgenommen. Die Aktivitätsmessungen wurden an dem auf einer Wasseroberfläche gespreiteten Enzym durchgeführt. In dieser Anordnung konnte der Grad der Entfaltung und die Orientierung der Proteinketten variiert werden.

Das Aktivitätsmaximum in dieser Versuchsanordnung wurde bei einem teilweise entfalteten

Stadium erreicht, wobei der Oberflächendruck 10 dyn/cm betrug. Größere oder geringere Drucke führten zu einer Aktivitätsminderung. Bei 2 dyn/cm oder weniger war die Aktivität gleich Null.

Bei vollständig entfaltetem Enzym ist die Aktivität geringer als bei partiell entfaltetem Enzym. Aber auch hier liegt das Maximum bei einem Oberflächendruck von 10 dyn/cm. Größere oder geringere Drucke führen auch hier zu einer Verminderung der relativen Aktivität. *W. Stamm* (Basel)

Tachibana, T. und *E. Yoshida* (Chem. Lab., Ochanomizu Univ., Tokyo, Japan). **Monoschichten löslichen Seidenfibroins.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 275–276, 1959.)

Näher untersucht wurden bisher die molekulare Konfiguration und das Molekulargewicht löslichen Seidenfibroins mittels Ultrazentrifuge, Viskositätsmessung, Spektroskopie und Lichtstreuung. Es wird gezeigt, daß auch die Monoschichtenmethode für die Untersuchung des Seidenfibroins geeignet ist. Isoliertes Seidenfibroin aus Bombyx mori wurde durch 20stündige Extraktion mit Äthanol und Äther sorgfältig entfettet. Von 0,001% an war die wäßrige Lösung vollkommen stabil. Hiervon wurden Monoschichten auf 30%iger Ammoniumsulfatlösung erzeugt. Das Kraft-Flächen-Verhältnis wurde mit einer Oberflächenwaage vom *Schwimmer*-Typ bestimmt. Bei homogen verteilten Filmen wurde keine Monoschichtenfläche größer gefunden als 0,7 m²/mg. Es trat keine Lösung von Molekeln aus der Oberfläche in das Substrat ein, denn auch bei längerem Stehen konnte keine Druckänderung registriert werden. Der kleine Wert der Fläche scheint demnach mit der Struktur der Fibroinmolekeln zusammenzuhängen. Wurden die Filme aus einer Ameisensäurelösung heraus erzeugt, so zeigten sie den für β-Konfiguration üblichen Wert von 1 m²/mg. Daß Ameisensäure intermolekulare Wasserstoffbrücken sprengen kann, ist bekannt. Das Molekulargewicht wurde aus dem *Fa-F*-Verhältnis nach *Bull* bestimmt. Es wurde aus wäßrigen und auch aus 60%-Ameisensäurelösungen übereinstimmend ein Molekulargewicht von 83000 gefunden. *Best E.* (Frankfurt a. M.)

Varga, L., A. Pietruszkiewicz und *M. Ryan* (Retina Found., Dept. of Ophthalmol. of the Massachusetts Eye and Ear Infirmary and Harvard Medical School, Boston, Mass., USA). **Untersuchungen an Hyaluronsäure. I. Der Einfluß der Ionenstärke auf die Sedimentations- und Diffusionseigenschaften.** (Biochim. Biophys. Acta **32**, 155–165, 1959.)

Hyaluronsäure wurde dargestellt durch elektrophoretische Abtrennung. Dies hielt man für die mildeste Darstellungsmethode, die am wenigsten die Möglichkeit zu irgendwelchen Veränderungen während der Präparation bot. Folgende physikochemischen Parameter wurden erhalten: Sedimentationskonstante $s_{20} = 3{,}1\ S$; Diffusionskonstante $D_{20} = 1{,}25 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec. Innere Reibung $\eta = 7{,}0$. Aus diesen Werten konnten ein Molekulargewicht von 178000 und ein hydrodynamisch wirksames Volumen $V_e = 1{,}0$ ml/g errechnet werden. Der letztere Wert zeigt einen Hydratationsgrad von etwa 30% an. Auf dieser Grundlage und mit Hilfe der Annahme, daß die Gestalt des Moleküls angenähert ein Rotationsellipsoid darstellt, wurde die Moleküllänge zu $L = 1900$ Å und der Durchmesser zu maximal $d = 17{,}5$ Å berechnet. Ein Häufigkeitsverteilungskoeffizient γ wurde aus der Bandbreite der Sedimentationsaufnahmen berechnet. Es stellte sich heraus, daß die Hyaluronsäure die *Huggins*sche Gleichung erfüllt, wenn die Konstante $k' = 0{,}275$ beträgt. Die Sedimentations- und Diffusionscharakteristiken der Hyaluronsäure wurden untersucht als Funktion der Ionenstärke. Es wurde gefunden, daß diese Eigenschaften sehr empfindlich auf die Ionenstärkeänderungen reagieren. Diese durch die Ionenstärke hervorgerufenen Änderungen sind jedoch völlig reversibel. Temperaturänderungen hatten im untersuchten Bereich keinen Einfluß. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Winkler, M. H. und *G. Markus* (Depts. of Biochem. Res. and Experimental Biology, Rosswell Park Memorial Inst., Buffalo, N. Y., USA). **Rotationsdispersion eines Serumalbumin-Azofarbstoff-Komplexes.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1873–1874, 1959.)

Es wird über die Rotationsdispersionsmessungen an menschlichem Serumalbumin in Wechselwirkung mit einem anionischen Azofarbstoff (*p*-(*p*-Dimethylaminobenzolazo)-benzoylaminoessigsäure) bei $p_H = 7{,}4$ berichtet. Die Dispersionskurve zeigt eine Strukturänderung im Albuminmolekül als Folge der Farbstoffbindung an. Herkunft und Ausschaltung unechter Rotation, die in Gegenwart gefärbter Substanzen bemerkt wurde, wird diskutiert.
E. Best (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Ebata, M. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ., Kanazawa, Japan). **Wirkung von Trypsin auf synthetische Poly-ε-Aminocaproyl-α-Alanine.** (J. Biochem. Japan **46**, 383–390, 1959.)

Durch die Einwirkung von kristallinem Trypsin konnten die beiden linearen Polypeptide Poly-ε-Aminocaproyl-DL-Alanin und Poly-ε-Aminocaproyl-L-Alanin teilweise hydrolysiert werden. Die spezifische Viskosität des Reaktionsgemisches sank beträchtlich ab, obwohl das Gesamtausmaß der Hydrolyse relativ gering war. Der optimale p_H-Wert des Reaktionsgemisches lag zwischen 7,1 und 7,4. Gegenüber hohen Konzentrationen von α-Chymotrypsin und Carboxypeptidase waren diese Polymere beständig. Temperatur-Optima wurden bei 30° und 60° gefunden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ebata, M. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ., Kanazawa, Japan). **Die Art der Einwirkung von Trypsin auf synthetische Poly-ε-Aminocaproyl-α-Alanine.** (J. Biochem. Japan **46**, 397–406, 1959.)

Papierchromatographisch wurden die Hydrolyseprodukte als Folge der Trypsineinwirkung im Falle der beiden synthetischen linearen Polymeren Poly-ε-Aminocaproyl-DL-Alanin und Poly-ε-Aminocaproyl-L-Alanin untersucht. Dabei fand man kleine Mengen an freiem Alanin und von freier ε-Aminocapronsäure zusammen mit großen Mengen dialysierbarer Peptide unter den dialysierbaren Hydrolyseprodukten. Manchmal konnten Spuren von freiem ε-Aminocaproyl-L-Alanin im Falle des Poly-ε-Aminocaproyl-L-Alanins beobachtet werden. Es wurden auch einige Untersuchungen über die Substratspezifität des Enzyms unter Verwendung einer großen Anzahl synthetischer Substrate durchgeführt. Ein möglicher Wirkungsmechanismus für das Trypsin gegenüber Poly-ε-Aminocaproyl-α-Alaninen wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hähnel, H. R., H. Steffens u. *F. Sauerwald* (Inst. f. physik. Chem. mit Metall- und Werkstoff-Lab. der Martin-Luther-Univ., Halle-Wittenberg). **Festigkeit und Dehnung von Perlonfäden in Abhängigkeit von einem Rührvorgang während der Polymerisation.** (Z. physik. Chem. **211**, 52–62, 1959.)

Eine einfache Apparatur zur Polymerisation und zum Spinnen von Poly-ε-Caprolactam wurde entwickelt. Diese ermöglicht Polymerisation und Spinnen ohne und mit Rühren. Hiermit wurden Fäden aus Poly-ε-Caprolactam hergestellt und auf ihre Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung geprüft. An diesen Proben wurde gleichzeitig der Polymerisationsgrad nach Auflösung in 96%iger Schwefelsäure viskosimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen streuten zwar stark, doch ermöglichten sie folgende Schlußfolgerung: der Polymerisationsgrad steigt beim Rühren während der Polymerisation wesentlich rascher an als ohne Rühren; Zugfestigkeit und Bruchdehnung solcher Fäden, bei denen während der Polymerisation gerührt wurde, sind im Durchschnitt ungünstiger als dort, wo dies nicht der Fall war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henglein, A. u. *C. Schneider* (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA. u. Inst. f. physik. Chem. d. Univ. Köln). **Die γ-Strahlenchemie des Polyisobutylens in Lösung.** (Z. physik. Chem., N. F. **19**, 367–376, 1959.)

In den Lösungsmitteln Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Heptan wird Polyisobutylen durch direkte Strahleneinwirkung in der C–C-Hauptkette abgebaut. In allen diesen Fällen hat die Geschwindigkeitskonstante den 3,7-fachen Wert als im festen Zustande der Substanz. Bei Bestrahlung des Polyisobutylens in Heptan werden gleichzeitig anwesendes Jod oder DPPH in das Polymere eingebaut. Es ergab sich, daß freie Radikale im Polyisobutylen mit gleicher Ausbeute gebildet werden wie in niedermolekularen Kohlenwasserstoffen. Da sich jedoch aus der Abnahme des Molekulargewichts hier eine wesentlich höhere Ausbeute für das Aufbrechen von C—C-Bindungen der Hauptkette berechnen läßt, wird geschlossen, daß bei der Dissoziation in der Hauptkette nicht nur freie Radikale, sondern auch molekulare Zersetzungsprodukte entstehen. Bei Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird der Abbau verlangsamt. Man führt die hemmende Wirkung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe darauf zurück, daß angeregte Molekeln des Polyisobutylens ihre Energie sehr rasch an Molekeln des Schutzstoffes übertragen, bevor sie dissoziieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henrici-Olivé, G., S. Olivé u. *G. V. Schulz* (Monsanto Res. S. A., Zürich, Schweiz u. Inst. f. physik. Chem. der Univ. Mainz). **Selbstverzweigung und Übertragungsreaktion am Polymeren bei Polystyrol.** (Z. physik. Chem., N. F. **20**, 176–192, 1959.)

Die Übertragungskonstante des Polystyrols gegenüber polymerisierendem Styrol wurde bestimmt. Dabei wurden letzterem oligomere Polystyrole („α-Polymere") zugesetzt und deren Einfluß auf den Polymerisationsgrad des entstehenden „β-Polymeren" gemessen. Bei 50° ergab sich $C_{\text{Poly}} = 1{,}9 \times 10^{-4}$. Dieser Wert wurde mit anderen Übertragungskonstanten verglichen. Dies führte zu der Schlußfolgerung, daß die Übertragung nur zum Teil am tertiären H-Atom geschieht. Außerdem enthält das Makromolekül wahrscheinlich Fehlstellen, die zur Lockerung einzelner H-Atome führen. Die Bestimmung der gegenseitigen Übertragungskonstanten (Pfropfkonstanten) von Polystyrol und Polymethylmethacrylat ergab, daß man leichter Polymethylmethacrylat auf Polystyrol aufpfropfen kann als umgekehrt. Mittels der Übertragungskonstanten läßt sich berechnen, wieviel Verzweigungsstellen Polymere, die unter bestimmten Bedingungen hergestellt wurden, besitzen. Durch Messung der physikalischen Lösungseigenschaften von Polystyrolen, die unter definierten Bedingungen hergestellt waren, konnte das Ergebnis der kinetischen Messung bestätigt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Herwig, H. U. u. *E. Jenckel* (Inst. f. theoret. Hüttenkde. u. physik. Chem. d. T. H. Aachen). **Über das Gleichstromverhalten hochpolymerer Stoffe.** (Z. Elektrochem. **63**, 360–373, 1959.)

An Polyvinylacetat und Polymethylmethacrylat wurden unter Variation von elektrischer Spannung, Temperatur, elektrischer und thermischer Vorgeschichte Gleichstrommessungen durchgeführt und mit bekannten Messungen der Wechselstromverluste und der Einfriertemperatur in Zusammenhang gebracht. Die experimentellen Ergebnisse dienen neben molekularphysikalischen Betrachtungen als Grundlage für Schlußfolgerungen auf den Leitungs- und Polarisationsmechanismus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McCall, D. W., D. C. Douglass u. *E. W. Anderson* (Bell Telephone Labs. Inc., Murray Hill, N. J., USA). **Molekelbewegung in Polyäthylen.** (J. chem. Physics **30**, 1272–1275, 1959.)

In verschiedenen Polyäthylenschmelzen wurden die kernmagnetischen Relaxationszeiten T_1 und T_2 gemessen. In jedem Falle ergaben sich zwei bestimmte Werte für T_2, jedoch nur ein einziger für T_1. T_1 kann niemals gleich T_2 werden. Dieser Befund läßt sich befriedigend aus der Theorie von *Kubo* u. *Tomita* erklären, wenn diese in zwei Fällen modifiziert wird: 1. durch die Voraussetzung einer sehr breiten Verteilung der Zeiten für die Bewegungsbeziehung; 2. durch die Annahme einer „Zweiphasen"-Struktur für die Polymerschmelze.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zweegman, H. W. u. *J. J. Hermans* (Lab. voor anorganische en fysische Chemie, Univ., Leiden, Niederlande). **Präzisionsviskosimetrie von Poly-iso-butylen in Toluol.** (Proc. Kon. Nederl. Akad. Wet. **62B**, 102–108, 1959.)

Die Viskosität von Poly-iso-butylen-Lösungen in Toluol wurde im Konzentrationsintervall von $1{,}2 \times 10^{-5}$ bis $1{,}7 \times 10^{-3}$ g/ml bestimmt. Dabei fand man, daß hier *Newton*sche Lösungen vorliegen bei Scherspannungen unter 5 dyn/cm². Es ergaben sich einige Hinweise für das Auftreten von Adsorption, doch scheint es so, daß sich die Schicht des adsorbierten Polymers nicht durch Abspülen mit dem Lösungsmittel entfernen läßt. Diese Beobachtung kann eventuell die Tatsache erklären, daß die relativen Viskositäten, die sich aus den Ausströmzeiten ergeben, unabhängig vom Kapillarendurchmesser sind. Die sich bei der funktionellen Darstellung von η_{sp}/c gegen c ergebende Kurve zeigt einen deutlichen Abfall unterhalb einer Konzentration von etwa 10^{-4} g/cm³.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

von Ardenne, M. u. *H. Westmeyer* (Forsch.-Inst. Manfred von Ardenne, Dresden, Weißer Hirsch). **Über ein Ultramikrotom einfacher Bauart.** (Optik **16**, 193–195, 1959.)

Beschreibung eines Ultramikrotoms mit thermischem Präparatvorschub, bei dem der bewegliche Präparatträger durch ein Kreuzfedergelenk mit der Grundplatte verbunden ist. Die Dicke der Schnitte wird mit einer Dreistrahl-Interferenzmethode gemessen. Ihre Größenordnung beträgt 0,01 μ. Der mechanische Vorschub des Messers ist so präzise gebaut, daß mit ihm allein bereits Schnitte der Größenordnung 1 μ herstellbar sind. Das Auffinden des jeweils interessierenden Präparatbereiches wird dadurch sehr erleichtert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bangham, A. D., R. Flemans, D. H. Heard u. *G. V. F. Seaman* (Agricult. Res. Counc. Inst. of Animal Physiol., Babraham; Depts. of Med. and Colloid Sci., Cambridge, Großbritannien). **Apparatur für die Mikroelektrophorese kleiner Teilchen.** (Nature **182**, 642–644, 1958.)

Beschreibung einer zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von Gewebezellen besonders geeigneten temperierbaren Mikroelektrophoreseapparatur, die Schnellmessungen gestattet. Diese enthält eine gut fixierte zylindrische Zelle. Die Beobachtung erfolgt über ein Mikroskop, dessen Objektiv sich zusammen mit der Zelle in einem Wasserbad befindet und das sich mittels einer Dreheinrichtung leicht auf den gewünschten Beobachtungspunkt längs der Zelle einstellen läßt. Zu einer Bestimmung werden einschließlich Reinigung der Zelle 5 Minuten benötigt, die Meßergebnisse sind innerhalb einer Fehlergrenze von 3% reproduzierbar.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Callieri, D. A. (Royal Inst. of Technol., Div. of Food Chem., Stockholm, Schweden). **Eine einfache Apparatur zum Anbringen von Löchern in Agar-Agar-Scheiben.** (Acta chem. Scand. **12**, 2045–2046, 1958.)

Beschreibung einer einfachen Bohrvorrichtung aus rostfreiem Stahl zum Anbringen scharfkantiger und sauberer Rundlöcher in Agar-Agar-Platten, die für Vitamin- und Antikörperuntersuchungen Verwendung finden sollen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frentz, R. (Inst. de Biol., Fac. de Sci., Nancy, Frankreich). **Ein Elektrophoresetank für vielseitige Anwendung.** (Clinica Chimica Acta **4**, 340–345, 1959.)

Beschreibung eines Elektrophoresetanks aus Plexiglas, der sich bei jedem der folgenden Verfahren verwenden läßt: Papierelektrophorese, Elektrophorese in Agar-Agar, Immunoelektrophorese in Agar-Agar, Mikro-Immunoelektrophorese in Agar-Agar, Elektrophorese in Stärkeplatten, Elektrophorese in Stärkegel. Diese Apparatur bietet eine Reihe von Vorteilen, vor allem ist sie leicht zu bedienen. Da die Gele oder die Stärke direkt im Tank gegossen werden, sind bei der Vorbereitung nur wenig Manipulationen notwendig. Brücken aus Filtrierpapier sind überflüssig, da hier direkter Kontakt zwischen dem Medium und dem Puffer besteht. Innerhalb der Apparaturdimensionen, d. h. 240 × 180 mm², ist es möglich, Gelscheiben jeder gewünschten Größe herzustellen. Die Elektrophorese wird in einer abgeschlossenen und feuchten Kammer durchgeführt, wodurch die Schrumpfung der Gele infolge Verdunstung reduziert wird. Der Elektrophoresetisch läßt sich außerdem mit Wasser kühlen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bethge, H. (Inst. f. experimentelle Physik der Univ. Halle/Saale). **Über ein Elektronenmikroskop mit universeller Anwendbarkeit für Elektronenbeugung.** (Optik **16**, 35–42, 1959.)

Ein für kristallphysikalische Untersuchungen besonders geeignetes Elektronenmikroskop wurde als Universalgerät entwickelt. Dieses arbeitet mit drei elektrostatischen Linsen und einer magnetischen Zwischenlinse. Diese Anordnung gestattet zusätzlich die Verwendung des Mikroskops als hochauflösende Beugungsapparatur. Auf Zusatzgeräte und konstruktive Besonderheiten, wie z. B. eine Plattenschleuse mit wählbarem Belichtungsformat, wird näher eingegangen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bethge, H. u. *K. H. Brauer* (Inst. f. experimentelle Physik der Univ. Halle/Saale). **Zusatzgeräte für spezielle Elektronenbeugungsuntersuchungen mit dem Elektronenmikroskop.** (Optik **16**, 43–49, 1959.)

Beschreibung der zu einem Universal-Elektronenmikroskop (s. vorstehendes Referat) entwickelten Zusatzgeräte zur Elektronenbeugung. Im Gegensatz zu bekannten Konstruktionen ermöglicht ein Manipulator für streifende Elektronenbeugung die Erhaltung des Beugungsbildes bei azimutaler Darstellung. Somit ist keine Nachstellung in den andern Koordinaten erforderlich. Eine Anordnung zur kinematischen Beugung verwendet einen auf eine Trommel aufgelegten Film. Sie läßt sich in einfacher Weise gegen ein Bauteil der im normalen Betrieb verwendeten Plattenschleuse austauschen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gribi, M. M. Thürkauf, W. Villiger u. *L. Wegmann* (Lab. f. Elektronenmikroskopie der Univ. Basel, Schweiz). **Ein 70 kV-Elektronenmikroskop mit kalter Kathode und elektrostatischer Linse.** (Optik **16**, 65–86, 1959.)

Bei der Analyse der Anforderungen an ein universell verwendbares Routine-Mikroskop wurden folgende Daten ermittelt: Beschleunigungsspannung 70 kV, Grenzauflösung 20 bis 25 Å, direkte elektronenoptische Vergrößerung bis 35000fach. Um diese zu erreichen, bietet sich als besonders einfache Lösung die kalte Kathode und das elektrostatische Objektiv an. Ein bei 70 kV betriebssicheres elektrostatisches Objektiv wurde auf Grund eingehender Untersuchungen über den Spannungszusammenbruch entwickelt. Für die Vakuumanlage wurden eine eigene Öldiffusionspumpe und ein Vakuummeter entwickelt. Einrichtungen für Mikrobeugung und stereoskopische Aufnahmen sind eingebaut.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Havez, R. u. *G. Biserte* (Lab. de Chimie Biol. de la Fac. Mixte de Méd. et de Pharm., Lille, Frankreich). **Verhalten von Boratpuffer bei der Zonenelektrophorese.** (Clinica Chimica Acta **4**, 334–339, 1959.)

Der Einfluß von Boratpuffer bei der Zonenelektrophorese auf Papier und Stärkegel wurde untersucht. Die „Prä-Albumin"-Fraktionen, β_{2A}-Globulin und Orosomucoid wurden immunologisch

identifiziert. Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der Serumproteine werden auf deren Wechselwirkung mit den Borationen des Puffers zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jaenicke, R. (Inst. f. physik. Chem., Joh.-Wolfg.-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.). **Über das dielektrische Analogon der Strömungsdoppelbrechung. 2. Eine Apparatur zur Untersuchung des dielektrischen Verhaltens strömender Flüssigkeiten.** (Z. physik. Chem., N. F. **19**, 315–326, 1959.)

Beschreibung einer Apparatur, die die Messung der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten flüssiger Systeme im Strömungsgefälle bei Variation der Temperatur und der Konzentration als äußere Parameter ermöglicht. Dieser liegt das *Couette*-Prinzip und die Resonanzmethode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante zugrunde. Die speziellen Anforderungen werden diskutiert, die zur Ermittlung kleinster DK-Änderungen, wie z. B. im Falle der Untersuchung molekularer Flüssigkeiten, notwendigerweise erfüllt sein müssen, um reproduzierbare und eindeutig stoffspezifische Daten über das Verhalten von Flüssigkeiten im überlagerten hydrodynamischen und elektrischen Feld zu gewinnen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kimura, H. u. *S. Katagiri* (Hitachi Central Res. Lab., Kokubunji, Tokyo, Japan). **Ein durch permanente Magneten erregtes Elektronenlinsen-System mit einem neuartigen Astigmatismus-Kompensator.** (Optik **16**, 50–55, 1959.)

In dem neuen Elektronenmikroskop HS-5 werden alle Linsen durch permanente Magnete erregt. Objektiv- und Projektionslinsen sind vom Einspalttyp, während der Kondensor und die Zwischenlinse vom Doppelspalttyp sind. Die Konstruktion wird beschrieben. Mit einem neuartigen Kompensator wird der Astigmatismus des Objektivs ausgeglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Krishna, P. M. u. *D. V. Warlu* (Dept. of Chem. Engng., Indian Inst. of Technol., Kharagpur, Indien). **Modifizierung der Tropfengewichtsmethode zur Messung der Ober- und Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten.** (J. Indian Chem. Soc. **35**, 804 bis 806, 1958.)

Nach dem von *Harkins* und Mitarb. entwickelten Verfahren wurden in einer modifizierten Apparatur an einer Reihe von Flüssigkeiten Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen durchgeführt. Es ergab sich dabei eine befriedigende Übereinstimmung mit den bekannten Literaturwerten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mansi, W. (Central Veterinary Lab., Ministry of Agricult., Fisheries and Food, Weybridge, Surrey, Großbritannien). **Gel-Diffusions-Präzipitintest auf Objektträgern.** (Nature **181**, 1289–1290, 1959.)

In Modifizierung des bekannten Gel-Diffusionstestes, bei dem plattenförmige Schichten des Trägermediums verwendet werden, kann durch Auftragen nur dünner Gelschichten auf saubere Mikroskop-Objektträger und Verringerung des Abstandes zwischen den Ausgangspunkten von Antigen und Antikörper eine wesentliche Beschleunigung (auf etwa die Hälfte der Zeit) der Immunreaktion erreicht werden. Einzelheiten der Methode werden beschrieben. Diese wurde an sieben verschiedenen Antigen-Antikörper-Systemen erfolgreich getestet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Krokowski, E. (Strahleninst. der Freien Univ. am Städt. Krankenh. Westend, Berlin). **Ein wellenlängen-unabhängiges, empfindliches Leuchtstoff-Dosimeter für Röntgenstrahlen.** (Z. Naturforsch. **14b**, 304–306, 1959.)

Beschreibung eines empfindlichen Leuchtstoff-Dosimeters für Röntgenstrahlen, das zwischen 30 und 250 kV eine weitgehend wellenlängen- und richtungsunabhängige Messung erlaubt. Da das Meßvolumen dieses Dosimeters sehr gering ist, ist es besonders zur punktförmigen Ausmessung der räumlichen Dosisverteilung geeignet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mirnik, M., V. Pravdić u. *F. Matijevac* (Lab. of physic. Chem., Fac. of Sci., Univ. of Zagreb u. Inst. „Ruder Bošković", Zagreb, Kroatien, Jugoslawien). **Elektrokinetische Untersuchungen in dispersen Systemen. II. Eine Elektroosmose-Apparatur.** (Croat. Chem. Acta **30**, 207–213, 1958.)

Beschreibung einer Elektroosmose-Apparatur, die auf dem Prinzip des Mikro-Bläschenströmungsmessers beruht. Beispiele für die statistische Analyse werden wiedergegeben, die Meßergebnisse an Quarzteilchen in wäßrigen und methanolischen KCl-Lösungen verwenden. Die mittlere Fehlergrenze beträgt etwa 7%.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Römer, H. u. *C. v. Fragstein* (Köln). **Eine einfache Methode zur Vergrößerungsbestimmung im Elektronenmikroskop.** (Optik **16**, 371–376, 1959.)

Beschreibung eines Verfahrens zur Bestimmung der elektronenmikroskopischen Vergrößerung in zwei Schritten, unmittelbar für das zu untersuchende Objekt. Dabei liegt der maximale Fehler in der Bestimmung der Gesamtvergrößerung bei $\pm$ 2,9%. Abweichungen der Vergrößerung von der Sollvergrößerung, bedingt durch Abweichungen der Objektlage von der Sollage, werden durch das Verfahren erfaßt. Der Zusammenhang zwischen der Änderung des Objektabstandes und der zugehörigen Änderung der Objektvergrößerung wurde in einem *Siemens*-Übermikroskop experimentell bestimmt. Die in der Praxis auftretenden Vergrößerungsschwankungen werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scardi, V. u. *V. Bonavita* (Inst. of Human Physiol., Univ., Napoli, Italien). **Die Wechselwirkung zwischen Farbstoffen und Serumproteinen bei der Papierelektrophorese.** (Clinica Chimica Acta **4**, 322–328, 1959.)

Für eine Reihe von Proteinabfärbungen (Azocarmin B, Amidoschwarz 10B, Bromphenolblau, Lichtgrün, Nigrosin) wurde der große Einfluß der Farbstoffaufnahme untersucht. Auf der Basis der Versuchsergebnisse wurde eine Methode entwickelt, die die quantitative Auswertung von Elektrophoresediagrammen gestattet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vaughan, M. F. (Dept. of Sci. and Ind. Res., Natl. Chem. Lab., Teddington, Middles., Großbritannien). **Für osmotische Messungen geeignete Zelluloseacetatmembranen.** (Nature **183**, 43–44, 1959.)

Membranen von der Qualität der „Ultrafein-Filter allerfeinst", geeignet zur Verwendung bei osmotischen Messungen, lassen sich aus Acetonlösungen von Zelluloseacetat mit Fällungsmittelzusatz (*n*-Amylalkohol) herstellen, wenn man

diese auf große Flächen ausgießt und dann nahezu bis zur Trocknung bei Raumtemperatur eindunsten läßt. Eine genaue Präparationsvorschrift wird angegeben. Die Leistungsfähigkeit solcher Membranen hinsichtlich Lösungsmitteldurchlässigkeit und Substanzselektivität wurde durch Messungen an benzolischen Lösungen von handelsüblichem Polystyrol und vom Octaacetat des Rohrzuckers getestet. Osmotische Messungen an Lösungen in Toluol und Wasser waren ebenfalls erfolgreich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wieme, R. J. (Lab. of Med. Clinic, Univ., Gent, Belgien). **Eine verbesserte Methode der Agar-Agar-Gel-Elektrophorese auf Mikroskop-Objektträgern.** (Clinica chimica Acta **4**, 317–321, 1959.)

Beschreibung einer Methode der Agar-Agar-Gel-Elektrophorese, die ein hohes Auflösungsvermögen gestattet und mittels der sich im menschlichen Serum mindestens neun Fraktionen nachweisen lassen. Diese bedient sich eines steilen Spannungsgradienten, so daß sich die vollständige elektrophoretische Trennung innerhalb weniger als 30 Minuten erreichen läßt. Petroläther erwies sich dabei als wirksame billige Kühlflüssigkeit. Wasserverluste infolge Verdampfung werden vollständig vermieden. Das elektro-endosmotische Fließen wird durch die Zwischenschaltung großer Agar-Agar-Blöcke zwischen dem Elektrophoresemedium und den Elektrodengefäßen gesteuert. Diese neue Methode verspricht erfolgreiche Anwendung für die Untersuchung von Gewebeproteinen und von Serumproteinen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Dismukes, E. B. (Southern Res. Inst., Birmingham 5, Ala., USA). **Der Einfluß der Tropfengröße auf die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Methode des liegenden Tropfens.** (J. Phys. Chem. **63**, 312–314, 1959.)

Bei der Methode des liegenden Tropfens muß der maximale Durchmesser $2r$ des Tropfens und der vertikale Abstand h zwischen der Ebene des maximalen Durchmessers und dem Scheitelpunkt bestimmt werden. Fehler in der Messung von r wirken sich bei weitem nicht so stark auf die aus den Messungen berechnete Oberflächenspannung aus wie Fehler in der Bestimmung von h. Die kritische Fehlerquelle bei der Messung von h liegt in der Lokalisierung der Ebene des maximalen Durchmessers. Mit Hilfe von berechneten Tropfenprofilen wird abgeleitet, daß bei Vergrößerung des Tropfens zwar der absolute Fehler in der Bestimmung von h zunimmt, der relative Fehler jedoch kleiner wird. Außerdem nimmt der „Fehlerfaktor" – definiert als das Verhältnis des Fehlers in der berechneten Oberflächenspannung zu dem Fehler bei der Messung von h – mit steigender Tropfengröße ab. Auch unter den günstigsten Bedingungen kann mit der Methode nur eine mäßige Genauigkeit erreicht werden. *H. Lange* (Düsseldorf)

Becker, O., (Mönchen-Gladbach). **Prüfgeräte zur Bestimmung der Festigkeit und Dehnung von Einzelfasern.** (Textil-Praxis **14**, 443–449, 1959.)

Besprochen werden die Einzelfaserprüfgeräte „Defor", „Deforden" und „Fafegraph", wobei insbesondere das Problem der Einspannung, der Messung mit konstanter Längenzunahme, der Möglichkeit der Teilautomatisierung, der Messung im nassen Zustand behandelt und die Ergebnisse mit denjenigen der Bündelfestigkeitsprüfung verglichen werden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Ford, J. E. u. *S. C. Simmens* (Shirley Inst., Manchester, Großbritannien). **Die Herstellung von Faserquerschnitten mit der Plattenmethode.** (J. Text. Inst. Proc. **50**, P 148–P 158, 1959.)

Es wird eingehend beschrieben, wie man durch Durchziehen von Faserbündeln durch ein Loch und anschließenden Schnitt von den verschiedensten Faserarten einwandfreie Querschnitte erhalten kann, durch die eine bequeme Überprüfung des Eindringens von Farben und Aufbringens von Schlichten und anderen Ausrüstungsmitteln ermöglicht wird. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Wegener, W. (Aachen). **Drehungsbestimmung an fixierten Perlon-Monofil-Fäden.** (Reyon, Zellwolle, Chemiefasern **9**, 236–244, 1959.)

Mittels Polarisationsoptik kann die Drehung bzw. Drehungsverteilung des Monofils sichtbar gemacht und gezeigt werden, daß – vermutlich durch Spannungsausgleich – Drehungen entgegengesetzten Sinnes gelegentlich eingebaut werden. Die Methode des Sichaufdrehenlassens (zwecks Drehungsbestimmung) wird durch die mikroskopischen Untersuchungen als brauchbar bestätigt. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Bon, W. F. und *J. de Vries* (Amsterdam, Niederlande). **Ein kombiniertes Papier- und Agar-Elektrophoresegerät.** (Rec. Trav. Chim. **78**, 173–176, 1959.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die sich sowohl für Papierelektrophorese wie auch für Elektrophorese auf Agar-Agar eignet. Zeichnungen und genaue Beschreibung sollen einen eventuell gewünschten Nachbau ermöglichen. Ferner werden günstigste Pufferlösungen und geeignete Trägermaterialien für die Proteinelektrophorese angegeben. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Martin, H. (Inst. für Physik. Chemie der Univ. Kiel). **Gaskonvektion in Ultrazentrifugen und deren Bedeutung für die Entwicklung der Gaszentrifugierung.** (Chem.-Ing.-Techn. **31**, 73–79, 1959.)

Es wird ein kurzer Überblick über die Eigenschaften der Radial-, Axial- und Wirbelkonvektion in Gaszentrifugenrotoren gegeben, ferner wird gezeigt, wie die zunehmende Kenntnis dieser Strömungseigenschaften die Methodik der Gaszentrifugierung beeinflußt hat. Über einen Vorläufer der modernen Gegenstromzentrifuge wird erstmals berichtet. Es werden weiter zwei Vielkammerzentrifugen mit Thermosiphonpumpen sowie eine Einkammerzentrifuge beschrieben. Eine Gegenstromzentrifuge mit außen-(Druck-)gesteuertem Gegenstrom wurde erprobt und versucht, den Trennfaktor aus Strömungswerten zu berechnen. Zum Schluß wird der Versuch unternommen, die durch Konvektion entstehenden Wand- oder Kriechströme theoretisch zu erfassen und das Verhältnis von Kriech- zu Raumstrom zu berechnen. Es zeigt sich, daß mit der angewandten Berechnungsweise der Trennfaktor als Funktion des Zapfstroms genauer als bisher zu bestimmen ist. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Robkin, E., M. Meselson und *J. Vinograd* (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA.) **Eine Rotorblende zur Bestimmung der optischen Dichte innerhalb rotierender Ultrazentrifugenzellen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1305–1307, 1959.)

Aussehen und Anwendung einer Exponentialblende für analytische Ultrazentrifugenrotoren wird beschrieben. Abbildungen der rotierenden

Blende und der Zelle werden wiedergegeben neben den zugehörigen Absorptionsphotographien. Die Photometrierung solcher Aufnahmen gibt die notwendigen Meßwerte zur genauen Bestimmung der optischen Dichte innerhalb der rotierenden Zelle.
E. Best (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Babcock, M., D. E. Terry und *A. J. Milun* (Chem. Lab., General Mills Inc., Minneapolis, Minn., USA). **Die Analyse von quaternären Ammoniumchloriden mit hohem Molekulargewicht.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **36**, 93–94, 1959.)

Es wird eine Folge von Titrationen beschrieben, mit der in technischen langkettigen quaternären Ammoniumchloriden neben dem Gehalt an der reinen Verbindung noch Aminhydrochlorid oder freies Alkali sowie freies Amin und Natriumchlorid bestimmt werden kann. *H. Lange* (Düsseldorf)

Peter, K. (Frankfurt a. M.-Höchst). **Kolorimetrische Vergleichsanalyse von nichtionogenen kapillaraktiven Verbindungen.** (Fette, Seifen, Anstrichm. **61**, 45–48, 1959.)

Beschreibung einer kolorimetrischen Methode zur Bestimmung nichtionogener Verbindungen, die auf der durch die Adsorption des Indikators an die Mizellen der kapillaraktiven Substanz eintretenden Farbänderung beruht. Als Indikator wird hier Bromthymolblau verwendet, bei dem in gepufferter Lösung auf Zusatz der nichtionogenen Verbindung ein Farbumschlag von Blau nach Gelb eintritt. Die Farbverschiebungen verlaufen mit der Menge der zugesetzten nichtionogenen Substanz konform. Die kolorimetrische Messung kann in Form einer Vergleichsanalyse visuell oder im lichtelektrischen Kolorimeter erfolgen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Boyd, R. (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Dielektrischer Verlust in Nylon 66 (Polyhexamethylen-Adipinamid).** (J. chem. Physics **30**, 1276–1283, 1959.)

In Nylon 66 (Polyhexamethylen-Adipinamid) wurde der dielektrische Verlust im Temperaturbereich von — 40° bis 100° bei Frequenzen zwischen 50 Hz und 70 MHz untersucht. Gleichzeitig wurden unter dem Einfluß von Strahlung verzweigte wasserstoffgebundene Präparate geprüft. Die wesentliche Dipolorientierungs-Absorption ist ähnlich derjenigen in amorphen polaren Polymeren in der Hinsicht, daß sie die Ordnung langer Kettensegmente in den amorphen Bezirken bewirkt. Man konnte jedoch kein Temperaturintervall finden, in dem die Verteilung der Relaxationszeit temperaturunabhängig ist; dadurch existiert aber auch keine Überlagerung zwischen Zeit und Temperatur. Der Effekt der Verzweigung ermöglicht eine halbquantitative Bestimmung der Segmentlänge von etwa 15 Amidgruppen. Der plastizierende Einfluß von Beimischungen und ihr Effekt auf die Aktivierungsenergie für die dielektrische Absorption und die Verteilung der Relaxationszeiten wird diskutiert. Die mit der Ordnung der langen Kettensegmente verbundene statische Dielektrizitätskonstante wird abgeleitet. Aus ihrer Temperatur- und Präparateabhängigkeit wird auf das Verschwinden des Gleichgewichtes für diesen Mechanismus bei niedrigen Temperaturen geschlossen. Dieses Verschwinden ist anscheinend mit der zunehmenden Kopplung der Ketten verbunden. Die Abhängigkeit von der Art der Präparate (Flüssigkeitsgehalt) zeigt an, daß Flüssigkeitsmolekeln nicht an die Amidgruppen gebunden sein können. Bei niedrigen Temperaturen ist auch schwache Absorption zu beobachten (— 10° und 100 Hz). Dielektrischer und mechanischer Verlust werden miteinander verglichen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hagen, H. (Maximiliansau). **Verbesserte Eigenschaften von Glasfaserkunststoffen und deren Prüfung.** (Kunstst. **49**, 127–129, 1959.)

Der Verfasser behandelt einige auf der 13. Annual Technical Management Conference Reinforced Plastics Division vom 4. bis 6. Februar 1958 in Chicago bearbeitete Themen. Besprochen werden die Langzeitbeanspruchung von Glasfaser-Laminaten, Bewetterungsversuche, die an Kombinationen von Glasfasern mit einem aus 60% Polyester, 20% Methylmethacrylat und 20% Styrol bestehenden Harz vorgenommen wurden, ferner Untersuchungen über die Beständigkeit verschiedener Glasfaserkunststoffe bei erhöhten Temperaturen und die Haftung von Epoxydharzen an Glas.
A. Giller (Wiesbaden)

Schley, A. und *F. Schülde*, (Ffm.-Höchst). **Hostalen PPH. Niederdruckpolypropylen für die Spritzgußverarbeitung.** (Kunstst. **49**, 102–108, 1959.)

Unter dem Warenzeichen Hostalen PPH wird von den Farbwerken Höchst eine neue isotaktische Polypropylensorte herausgebracht, deren allgemeine Eigenschaften und Verarbeitbarkeit nach dem Spritzgußverfahren geschildert werden.
A. Giller (Wiesbaden)

b) Elastomere

Kempermann, T. und *R. Clamroth* (Anwendungstechn. Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen). **Ermittlung der relativen Dämpfung bei verschiedenen Vorspannungen,** (Kautschuk und Gummi **12**, WT 96–WT 106, 1959.)

Nach einem kurzen historischen Rückblick auf die Entwicklung des Dämpfungsbegriffes werden die in DIN 53513 gegebenen Definitionen diskutiert und deren Brauchbarkeit für Messungen mit dem *Roelig*-Dämpfungsgerät bei verschiedenen Vorspannungen untersucht. Es wird gezeigt, daß die Norm in ihrer gegenwärtigen Fassung inkonsequent ist und es besser ist, den Verlustfaktor tg δ zu messen. Außerdem wird eine neue Definition für die relative Dämpfung vorgeschlagen, die ebenso wie tg δ unabhängig von der Vorspannung ist.

Im experimentellen Teil wird die Abhängigkeit der erörterten Dämpfungsgrößen von der Vorspannung für verschiedene Elastomertypen gezeigt. *A. Giller* (Wiesbaden)

Kruse, J. und *T. Timm* (Hamburg). **Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen und spannungsoptischen Verhaltens von Elastomeren.** (Kautschuk und Gummi **12**, WT 83–WT 95, 1959.)

Die Temperaturfunktion des Elastizitätsmoduls K_2 und der spannungsoptischen Konstante K_1 werden bei verschiedenen Elastomeren untersucht. Die Theorie verlangt für einen „Ideal-"Kautschuk eine direkte Proportionalität dieser Größen mit der absoluten Temperatur. Bei realen Elastomeren

zeigt die experimentell beobachtete Temperaturfunktion charakteristische Abweichungen Δa_2 und Δa_1 vom idealen Wert. Daraus ergeben sich Zusammenhänge zwischen dem Molekülbau und den Δa_1- und Δa_2-Werten, die eingehend erläutert werden.

Naturkautschuk wird in verschiedenen Rezepturen geprüft und die Wirkung der Mastikation, des Schwefels, des Beschleunigerzusatzes, der Heiztemperatur und -zeit auf die Werte von K_2, $\frac{1}{K_1}\Delta a_2$ und Δa_1 untersucht.

A. Giller (Wiesbaden)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Cumberbirch, R. J. E. u. *W. G. Harland* (Shirley Inst., Manchester, Großbritannien). **Der Polymerisationsgrad und seine Verteilung in Kunstseiden auf Zellulosebasis. 8. Der Einfluß des Polymerisationsgrades und der Molekülorientierung auf die mechanischen Eigenschaften molekular-homogener Einzelfäden.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 311–T 334, 1959.)

Zellulosezweieinhalbacetat wurde mittels Naßspinnverfahrens in Fadenform gebracht und die Fäden einer Verstreckung und nachträglichen Verseifung unterworfen. Gemessen wurden Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Doppelbrechung von den verseiften Fäden, z. T. auch von den Zelluloseacetatfäden; die Abhängigkeit der textilmechanischen Eigenschaften vom Durchschnittspolymerisationsgrad, von der Verstreckung und von der Doppelbrechung bzw. Molekülorientierung wurde untersucht. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Feughelman, M. u. *T. W. Mitchell* (Ryde, N. S., Australia). **Elastische und bleibende Dehnung bei Keratinfasern.** (Text. Res. J. **29**, 404–409, 1959.)

Es wird das Abklingen der Spannung in einer verschieden stark gedehnten Wollfaser, die sich in Wasser befindet, ferner elastische und bleibende Dehnung zwischen 20° und 100° untersucht. Zwischen 60° und 70° wird eine Einfriertemperatur gefunden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Hessler, L. E. u. *H. Workman* (Lubbock, Tex., USA). **Hitzebedingte chemische Veränderungen in Baumwollfaser.** (Text. Res. J. **29**, 487–492, 1959.)

Es verhalten sich nicht alle Baumwollarten bei Hitzeeinwirkung gleichartig. Außer der Abnahme des Polymerisationsgrades und der Reißfestigkeit werden (gegenläufige) Änderungen im Gehalt an Carbonyl- und Carboxylgruppen beobachtet, ferner Änderungen in der Wasser- und Farbstoffaufnahme sowie in der Nitrierbarkeit.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kato, K. (Res. Dep. Toyo Rayon Co., Ltd., Otsu, Japan). **Die Methode der Färbung bei Schnitten von Regeneratzellulosefasern mittels Silber.** (Text. Res. J. **29**, 409–415, 1959.)

Silbernitrat, mit dem Faserschnitte gefärbt werden können bzw. mit dem bei Schnitten von Fasern aus regenerierter Zellulose der Unterschied zwischen Mantel und Kern sichtbar gemacht werden kann, wird nach der Vorstellung des Verfassers von den reduzierenden Endgruppen, soweit sie leichter zugänglich sind, bevorzugt aufgenommen. Es können so Unterschiede zwischen Viskosekunstseide für den textilen Sektor und Cordkunstseide, zwischen Fortisan und Shin-Toramomen sichtbar gemacht werden, ferner der Einfluß der Oxydation und Bestrahlung. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

McPhee, J. R. (Geelong, Australien). **Die Reaktion zwischen Wolle und Natriumhydroxyd in konzentrierten Salzlösungen.** (Text. Res. J. **29**, 303 bis 310, 1959.)

Behandelt man Wolle mit Sodalösung, so tritt ein Abbau ein, der jedoch durch die Gegenwart von Anionen in folgender Reihenfolge gebremst werden kann:
$S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} > Zitrat > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > $C_2H_3O_2^-$ > Cl^- > Br^- > NO_3^- > J^- > CNS^-. Die Kationen bremsen den Abbau in folgender Reihenfolge: $Li^+ > Na^+ > K^+$ (Anwendung jeweils in zweimolarer Salzlösung). Besteht zwischen dem Ion und dem Wasser eine starke Wechselwirkung wie im Fall des $S_2O_3^{2-}$-Ions, so wird die Quellung der Wolle in der betreffenden Lösung vermindert. Ist dagegen die Wechselwirkung schwach wie im Fall des CNS^--Ions, so quillt die Wolle ebenso stark wie in reinem Wasser. Es wird der Schluß gezogen, daß man Wolle durch Behandlung mit gewissen salzhaltigen Natriumhydroxyd-Lösungen schrumpffest machen kann, ohne daß sie dadurch Schaden leiden muß.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Orr, R. S., A. W. Burgis, J. J. Creely, T. Mares u. *J. N. Grant* (New Orleans, La., USA). **Physikalische Eigenschaften mercerisierter und amorph gemachter Baumwollen. II. Auswirkung einer Verlängerung während Quellung, Waschen und Trocknung.** (Text. Res. J. **29**, 355–363, 1959.)

Werden verschiedene Baumwollarten (Pima S-1 γ und Hopi Acala) in völlig gleicher Weise chemisch behandelt, so treten typische Verschiedenheiten im Verhalten auf. Die Dichten von Garnproben, deren Kristallinitätsgrad (mittels Äthylamin) erniedrigt wurde, lagen niedriger als die Dichten mercerisierter Baumwollen. Entfernte man jedoch die verwendeten Lösungsmittel sorgfältig, so lagen die Dichten der im Kristallinitätsgrad erniedrigten Proben höher als diejenigen der mercerisierten. Dementsprechend ist der Gleichgewichtswassergehalt der im Kristallinitätsgrad erniedrigten Baumwolle niedriger als der der mercerisierten Baumwolle. Schwieriger zu erklären ist der niedrigere Wert des „leveling off degree of polymerization" bei den mittels Äthylamin amorph gemachten Proben. Die Bündelreißfestigkeit ist bei diesen Proben nicht erniedrigt. Auch wird die Gleichmäßigkeit der Festigkeit bei den so behandelten Proben nicht geändert, während sie bei mercerisierten Proben verbessert wird. Werden während der Entkristallisierungsbehandlung und der Mercerisierbehandlung die Fasern gespannt, so nimmt in beiden Fällen die Reißfestigkeit zu, jedoch bei den einzelnen Baumwollarten in verschiedenem Ausmaß. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Pan, H.-P., B. E. Proctor, S. A. Goldblith, H. M. Morgan u. *R. Z. Naar* (Cambridge, Mass., USA). **Der Einfluß energiereicher Strahlung auf Baumwolle. I. Die Eigenschaften von Rohbaumwollbandwickeln, -garnen und -geweben, die unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt wurden.** (Text. Res. J. **29**, 415–421, 1959.)

Die Bestrahlung erfolgte teils mit Röntgenstrahlung, teils mit Gammastrahlung. In beiden Fällen ließ sich an Hand der Veränderung der Kupferzahl, Methylenblauzahl und der spez. Visko-

sität der Abbau bzw. die Abnahme der Reißfestigkeit nachweisen. Nach der Bestrahlung mit hohen Dosen zeigt das Infrarotspektrum ein neues Absorptionsmaximum.

Bei Benutzung schwacher Strahlung scheint zu Beginn eine geringe Zunahme der Reißfestigkeit aufzutreten.

Durch die Bestrahlung erfolgte eine Sterilisierung der Proben und eine Erhöhung ihrer Beständigkeit gegen Mikroorganismen.

Die Anfärbbarkeit der bestrahlten Proben entspricht etwa derjenigen von Oxyzellulosen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Pan, H.-P., B. E. Proctor, S. A. Goldblith, H. M. Morgan u. *R. Z. Naar* (Cambridge, Mass., USA). **Der Einfluß energiereicher Strahlung auf Baumwolle. 2. Auswirkungen bei chemisch veredeltem Material.** (Text. Res. J. 29, 422–425, 1959.)

Im Gegensatz zum Teil I dieser Veröffentlichung wurde nicht Rohbaumwolle, sondern mercerisiertes Baumwollgarn und partiell acetyliertes Baumwollgarn mit Röntgenstrahlen behandelt. Auch wurde bestrahltes Baumwollgarn nachträglich mercerisiert bzw. acetyliert.

Ähnlich wie im Fall der Rohbaumwolle wurde an Hand der Kupferzahl und der spez. Viskosität ein Abbau während der Bestrahlung nachgewiesen, während die Reißfestigkeit bei schwachen Intensitäten anfangs ein wenig anstieg und dann rasch abfiel. Besonders gute Reißfestigkeit konnte bei Baumwollgarn festgestellt werden, das nach einer schwachen Bestrahlung oberflächlich acetyliert wurde. Eine Beeinflussung der Acetylgehalte erfolgte nur bei sehr hohen Bestrahlungsdosen. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß bei Bestrahlung von Baumwolle mit Röntgenstrahlen in Gegenwart von Acrylnitril eine Pfropfpolymerisation stattfindet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Pan, H.-P., B. E. Proctor u. *S. A. Goldblith* (Cambridge, Mass., USA). **Der Einfluß energiereicher Strahlung auf Baumwolle. III. Der Abbau-Test mittels Thiobarbitursäure.** (Text. Res. J. 29, 425–430, 1959.)

Schädigungen von Baumwolle sowohl durch Röntgenstrahlung wie durch Einwirkung von Mikroben läßt sich mittels 2-Thiobarbitursäure in saurer Lösung nachweisen, welche im Fall der Rohbaumwolle eine Färbung ergibt, die sich durch Messung der Absorption bei 4490 Å quantitativ auswerten läßt. Dieser Farbtest wird verglichen mit den Ergebnissen der Reißfestigkeitsmessung, der Bestimmung der spez. Viskosität und der Kupferzahl.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Radhakrishnan, T., B. V. Iyer, G. S. Viswanathan u. *H. Wakeham* (*Ahmedabad*, Indien). **Der Zusammenhang zwischen Kristallitorientierung und Reißfestigkeitsverhalten bei mercerisierter Baumwolle.** (Text. Res. J. 29, 322–331, 1959.)

Die Längskontraktion von Baumwollfasern unter dem Einfluß von Mercerisierlaugen beträgt etwa 10–15%, wovon 10% durch Streckung wieder rückgängig gemacht werden können. Bei der Mercerisierung nimmt die Orientierung auch dann zu, wenn die Faser nicht gespannt wird. Es wird der Schluß gezogen, daß der Kristallinitätsgrad der Baumwollfaser, der bei der Mercerisierung abnimmt, durch Spannung während der Mercerisierung wieder nahezu auf die ursprüngliche Höhe gebracht werden kann. Man nimmt an, daß durch die die Quellung fördernde Mercerisierungsbehandlung der Einfluß schwacher Stellen in der Faser mehr oder weniger unterdrückt wird. Die Reißfestigkeit wächst stärker als linear mit zunehmender Orientierung. Der Zusammenhang zwischen Kristallitorientierung und Bruchdehnung ist für jede Baumwollart spezifisch.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rexroth, E. (BASF, Ludwigshafen) **Chemische, physikalische und färberische Veränderungen von Viskosefasern nach Einwirkung von Wasser und Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen (II).** (Textilpraxis 14, 388–396, 1959.)

Untersucht wird der Zusammenhang zwischen Veränderungen, die Viskosefasern durch Einwirkung von heißem Wasser bzw. Wasserdampf, durch saure Hydrolyse und durch Einwirkung alkalischer Färbebäder erleiden, und dem Quellwert, dem Kristallinitätsgrad (Röntgendiffraktometeraufnahmen), dem Infrarotspektrum und der Anfärbbarkeit. Besonders untersucht wird ein beim Dämpfen entstehendes gelbes Abbauprodukt, ferner die Veränderung des Quellwertes nach Abschälen von Oberflächenschichten mittels der *Elöd*schen Acetylierungsmethode. Untersucht wurde auch mittels des Elektronenmikroskops (Bedampfung mit Kohlenstoff) die Faseroberfläche. Es ergab sich, daß der Quellwert durch Dämpfen teils reversibel, teils irreversibel abnimmt und daß die reversible Abnahme mit der Herauslösung eines Zersetzungsproduktes zusammenhängt. Durch eine einstündige Dampfbehandlung bei 2 atü ändert sich das Kristallgitter ohne wesentliche Änderung der textilmechanischen Eigenschaften und des Polymerisationsgrades. Die Aufziehgeschwindigkeit von Küpenfarbstoffen wird erniedrigt; durch Erhitzen mit flüssigem Wasser auf 140–160° im Autoklaven wird der Quellwert weniger stark erniedrigt. Das beim Dämpfen erhaltene Zersetzungsprodukt bildet sich in diesem Falle nicht und Küpenfarbstoffe ziehen gleichmäßiger auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wakeham, H., T. Radhakrishnan u. *G. S. Viswanathan* (Ahmedabad, Indien). **Baumwoll-Röntgendiagramme an und zwischen Stellen der Änderung des Drehungssinnes spiraliger Fibrillen.** (Text. Res. J. 29, 450, 1959.)

Verwendet wurde eine Mikrokamera mit einem Austrittsloch von 100 μ Durchmesser, ferner Baumwollfasern von 15–20 μ Durchmesser. Es konnte qualitativ gezeigt werden, daß an den Stellen der Richtungsumkehr spiraliger Fibrillen das Röntgendiagramm wesentlich schärfer ist als an anderen Stellen, z. B. solchen, die 0,1 mm von den genannten Stellen entfernt sind. Daraus wird geschlossen, daß die Stellen der Richtungsumkehr einen höheren kristallinen Anteil als die übrige Faser und eine besonders starke Längsorientierung besitzen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Pieper, E. (Wuppertal). **Technischer Stand der für die Kautschukindustrie entwickelten Chemiefaserqualitäten.** (Kautschuk und Gummi 12, WT 108–WT 114, 1959.)

In den letzten 5 Jahren sind in der Herstellung und der Weiterverarbeitung der Chemiefasern beachtliche Fortschritte erzielt worden. Es gelang, Super-Super-Typen zu entwickeln, deren Reiß-

kilometer doppelt so hoch liegen wie bei den früheren Normal-Reyon-Typen. Erstere zeichnen sich außerdem durch eine geringere Dehnung und Wasseraufnahmefähigkeit aus und haben ein größeres Kontraktionsbestreben. Verbesserungen sind auch in der Herstellung von Nylon-Cord erzielt worden, wo es gelang, hitzebständigere, bei späterer Wärmebehandlung weniger schrumpfende Sorten zu erzeugen. Bei Festigkeitsvergleichen verschiedener Corde ergeben sich für den Chemiefasercord gegenüber Stahlcord günstigere Aussichten, wenn die Gewichtsunterschiede berücksichtigt werden. Mit Hilfe moderner Untersuchungsmethoden, die kurz gestreift werden, gelingt es, spezielle Eigenschaften der Chemiefasern zu beurteilen.

A. Giller (Wiesbaden).

Marshall, H. S. B. und *H. J. Palmer.* **Eigenschaften textiler Materialien. VII. Löslichkeit, Viskosität und Molekulargewicht.** (J. Text. Inst. Proc. **50**, P 141–P 147, 1959.)

Es wurden folgende faserbildende Rohmaterialien untersucht: Zellulose, Zelluloseabkömmlinge, Polyamide, Polyäthylenterephthalat, Polyacrylnitril, ferner Naturseide und Wolle. Besprochen werden die Beziehungen zwischen Löslichkeit, Viskosität der Lösungen und Molekulargewicht der Faser, insbesondere der Einfluß der Kohäsionsenergiedichte der verschiedenen Lösungsmittel auf das Lösevermögen gegenüber Polyacrylnitril. Besonders miteinander verglichen werden Nylon und Naturseide hinsichtlich ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Moore, W. R. u. *R. P. Sheldon* (Bradford, Großbritannien). **Fraktionierung von Polyäthylenglykolterephthalat.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 294 bis T 296, 1959.)

Der Polyester wird in o-Chlorophenol aufgelöst und mittels *n*-Hexan fraktioniert gefällt. Aus einem Ausgangsmaterial mit dem Durchschnittsmolgewicht 24000 werden 5 Fraktionen mit Molgewichten zwischen 12000 und 33000 erhalten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Shearer, J. L. (Cambridge, Mass. USA). **Analogiestudie über den Durchfluß zäher Medien senkrecht zu räumlich gleichmäßig verteilten parallelen Zylindern mit Hilfe netzartig geschalteter elektrischer Widerstände.** (Text. Res. J. **29**, 467–476, 1959).

Die gemessenen Durchflußwiderstände betragen nur einen Bruchteil der aus theoretischen Gründen zu erwartenden. Es ist daher anzunehmen, daß die wirkliche Faserverteilung viel ungleichmäßiger ist, als vorausgesetzt worden war, d. h. der Durchtritt der Flüssigkeiten bzw. Gase wird durch Hohlräume erleichtert, die durch die ungleichmäßige Verteilung bedingt sind. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Crewther, W. G. u. *T. A. Pressley* (Melbourne, Victoria, Australien). **Untersuchungen über den Karbonisiervorgang. VI. Vergleichung der Wirkung verschiedener oberflächenaktiver Stoffe beim laboratoriumsmäßigen Karbonisieren.** (Text. Res. J. **29**, 482–486, 1959.)

Es wurde geprüft, welche oberflächenaktiven Stoffe die Abnahme der Reißfestigkeit von Wolle während des Karbonisierens verzögern. Anionische Stoffe waren unwirksam, nichtionische waren wirksam, sofern sie einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest enthielten. Kationische Agentien verhielten sich in mancher Hinsicht wie die nichtionischen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Frick, J. G. jr., *B. A. Kottes* u. *J. D. Reid* (New Orleans, La., USA). **Chemische und physikalische Auswirkungen des Ausrüstens von Baumwolle mit Methylol-Derivaten von Äthylenharnstoff.** (Text. Res. J. **29**, 314–322, 1959.)

Untersucht wird der Mechanismus des Knitterfestmachens von Baumwolle mittels Methylol-Äthylenharnstoff und verwandter Stoffe. Es findet, besonders unter dem Einfluß saurer Katalysatoren, eine echte chemische Reaktion statt, sowohl bei monofunktionellen wie bei bifunktionellen Verbindungen. Im letzteren Falle erfolgt u. U. Vernetzung, wobei die mittels Methylengruppen eingebauten Äthylen-Harnstoffreste Vernetzungsbrücken ergeben. die ungefähr 1,5mal so lang sind wie ein Äthylenharnstoffrest. Der Abbau bzw. die Reißfestigkeitsabnahme von Geweben wird geprüft.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Medley, J. A. u. *M. W. Andrews* (Ryde, N. S. W., Australien). **Die Auswirkung einer Blockierung der Oberfläche auf die Geschwindigkeit der Aufnahme des Farbstoffs in die Wollfasern.** (Text. Res. J. **29**, 398–403, 1959.)

Besitzt eine Faser, wie z. B. die Wolle, von Hause aus eine natürliche Haut, so ist die Geschwindigkeit, mit der Farbstoffe aufgenommen werden, eine andere, als wenn diese Haut entfernt ist bzw. als wenn strukturloses Keratin vorliegt (z. B. Hornkeratin). Für die Versuche wurde Naphthalin-Orange G verwendet. Es zeigte sich, daß sich die Blockierung der Oberfläche insbesondere zu Beginn des Versuchs bemerkbar macht, d. h. man bekommt keinen geradlinigen Verlauf, wenn man die pro Flächeneinheit aufgenommene Menge Farbstoff über der Wurzel aus der Versuchsdauer aufträgt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Adhikari, M. (Dept. of Appl. Chem., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Wechselwirkung zwischen Tonen und Elektrolyten: Änderungen im Sedimentationsvolumen bei Gegenwart von Cetyl-Trimethylammonium-Bromid.** (J. Indian Chem. Soc. **36**, 191–197, 1959.)

Die Änderungen im Sedimentationsvolumen verschiedener H-Tonminerale als Folge der Gegenwart von Cetyl-Trimethylammoniumbromid wurden untersucht. Der Vergleich der Kurven der funktionellen Darstellung des Sedimentvolumens in Abhängigkeit von der Konzentration an Cetyl-Trimethylammoniumbromid ergab, daß bei gegebener Konzentration an Cetyl-Trimethylammoniumbromid (ebenso wie des Tones) die folgende Reihenfolge im Sedimentationsvolumen zu beobachten ist: Montmorillonit > Vermiculit > Illit > Kaolinit. Die Sedimentvolumina sämtlicher Bodentone, die in der Hauptursache Illit-Natur besitzen und Spuren von Kaolinit enthalten, liegen zwischen Vermiculit und Illit. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mochida, S., I. Kawasaki u. *Y. Nishimura* (Tombow Pencil Mfg. Co., Ltd., Toshima, Kita-ku, Tokyo, Japan). **Änderungen der dynamischen**

Eigenschaften einiger Kaolin-Minerale durch Wärmebehandlung. (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 319 bis 324, 1959.)

Werden Kaolinminerale relativ niedrigen Temperaturen ausgesetzt, so ist im Bereiche zwischen 500° und 800° ein Dichteminimum zu beobachten, bei ~ 1000° ein Maximum. Bis etwa 800° steigen die Werte der dynamischen Größen dieser Minerale nur sehr schwach an, nehmen dann ziemlich schnell zu und erreichen oberhalb 1000° einen Maximalwert. Bei höheren Temperaturen findet wieder ein Abfall statt. Ebenso hat auch das Füllverhältnis einen Minimalwert bei etwa 800° und steigt bis oberhalb 1000° an. Diese Beobachtungen zeigen, daß bei der Wärmebehandlung von Kaolinmineralen bei relativ niedrigen Temperaturen ihre dynamischen Eigenschaften in enger Beziehung zum Füllverhältnis stehen. Es wird vermutet, daß diese Erscheinungen nicht nur auf das Zusammensintern der Tonminerale unter dem Einfluß der Wärme zurückzuführen sind, sondern ebenso auf Strukturänderungen, wie Beugungsversuche mit Röntgenstrahlen zeigen. Die dynamischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie auch die Strukturen von Kaolinmineralen, erfolgen später, wenn die Erhitzung in einem geschlossenen Gefäß stattfindet, als an der offenen Luft. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß die Oxydation der im Kaolin enthaltenen organischen Substanz in einem verschlossenen Gefäß unterdrückt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schneider, S. J. (Nat. Bur. of Stand. Washington, D. C., USA). **Einfluß der Hitzebehandlung auf die Konstitution und die mechanischen Eigenschaften einiger hydratisierter Tonerdezemente.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 184–193, 1959.)

Aus röntgenographischen Untersuchungen und aus der Differential-Thermoanalyse von 4 Tonerdezementen ergibt sich, daß $CaO \cdot Al_2O_3$ deren Hauptbestandteil ist und die Eigenschaften der Tonerdezemente bestimmt. Bei der Hydratation bei Raumtemperatur entsteht $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10\ H_2O$ als primäres kristallines Hydrat, das oberhalb 50° C teilweise in $3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ und $Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ übergeht. Offenbar ist hierzu ein geringer Wasserdampf-Überdruck notwendig, damit das vom 10-Hydrat abgegebene Wasser mit dem teilweise dissoziierten 10-Hydrat die beiden Zerfallsprodukte bilden kann. Die Entwässerung des 10-Hydrates im offenen System verläuft jedenfalls anders. Von der Anwesenheit der 3 hydratisierten Bestandteile sind die mechanischen Eigenschaften der Tonerdezemente abhängig. Ihre weitere Entwässerung bedeutet Absinken der Festigkeit, Elastizität und des Abbindevermögens; ihre gesteigerte Kristallperfektion, Korngröße und Menge bedeutet Erhöhung der Festigkeit des abgebundenen Zementes.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Scholze, H. (Max-Planck-Inst. für Silikatforsch., Würzburg). **Der Einbau des Wassers in Gläser. I. Der Einfluß des im Glas gelösten Wassers auf das Ultrarotspektrum und die quantitative ultrarotspektroskopische Bestimmung des Wassers in Gläsern.** (Glastechn. Ber. **32**, 81–88, 1959.)

Unter „Wasser" wird das im Glas gelöste H_2O verstanden, unabhängig davon, ob es als OH-Gruppe oder als molekulares H_2O vorliegt. Es erzeugt in Silikatgläsern je nach Zusammensetzung bis zu 3 OH-Banden bei 2,75–2,95 μ, 3,35–3,85 μ und 4,25 μ. Eine teilweise Zuordnung als $(CO_3)^{2-}$- bzw. CO_2-Bande wird zurückgewiesen. Die nach einer im einzelnen beschriebenen Methode bestimmten Extinktionskoeffizienten (ε) dieser Banden betragen für die 2,85 μ-Bande etwa 70, für die 3,6 μ-Bande etwa 150 cm²/Mol. Daraus kann aus dem UR-Diagramm der Gläser ihr H_2O-Gehalt berechnet werden. Für Serienanalysen genügt es jedoch, einen „praktischen" ε-Wert für eine charakteristische Bande zu berechnen, der für einfache Na-Ca-Gläser für die 2,8 μ-Bande 41 cm²/Mol beträgt. Der H_2O-Gehalt der Gläser verschiedener Zusammensetzung betrug 0,03–0,08 Mol/l Glas bzw. 0,02–0,06 Gew.-%. Eine Unterscheidung, ob das Wasser als OH-Gruppe oder als H_2O-Molekül vorliegt, soll in einer späteren Arbeit getroffen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Takahashi, H. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Einflüsse von Trockenvermahlung auf Talk.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 374–380, 1959.)

Der Verlauf von Trockenvermahlung von Talk wurde während einiger hundert Stunden durch eine Reihe von Meßmethoden verfolgt: Beugung von Röntgenstrahlen, thermische Differentialanalyse, Elektronenmikroskopie und Dichtemessungen. Dabei fand man einige charakteristische Strukturänderungen als Folge der Trockenvermahlung. Mit fortschreitender Vermahlung werden die ursprünglichen Kristalle gespalten und zerbrechen und zerfallen schließlich in feine Kristalle. Es ist eine gewisse Strukturauflösung in diesen Feinkristallen zu beobachten, bevor die Talkstruktur vollkommen zerfällt. Durch die Trockenvermahlung entsteht in Talk eine neue Substanz, deren Struktur zwar gewisse Analogien zu derjenigen des Talk zeigt, doch von dieser wesentlich verschieden ist. Das Auftreten dieser neuen Phase ist am deutlichsten in derjenigen Mahlstufe, bei der im Röntgendiagramm die Kristallstruktur des Talks vollkommen verschwindet. Diese Phase ist kaum kristallin, doch ist ihre Struktur auch nicht vollständig amorph. Bei etwa 800° entsteht ein neuer Kristall aus dieser Phase. Geht die Vermahlung weiter, so wird auch diese neue Phase schrittweise zu einer völlig amorphen Struktur abgebaut, die derjenigen eines SiO_2-MgO-Mischgeles sehr ähnlich ist. Bildung von Zeolith-Struktur ist kaum festzustellen; selbst wenn solche entstehen sollte, so dürfte ihr Stabilitätsbereich nur sehr klein sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Takahashi, H. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Naßvermahlung von Kaolinmineralen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 381–387, 1959.)

Die Einflüsse der Naßvermahlung auf Kaolinminerale wurden durch folgende Methoden untersucht: Beugung von Röntgenstrahlen, thermische Differentialanalyse, Elektronenmikroskopie und Dichtemessung. Dabei zeigte es sich, daß die Naßvermahlung die Kaolinminerale in anderer Weise beeinflußt als die Trockenvermahlung, besonders in den ersten Stufen des Prozesses. Man gelangt zu der Überzeugung, daß bei der Trockenvermahlung in erster Linie brechende und spaltende Kräfte wirken, während bei der Naßvermahlung eine schwache Spaltkraft im Falle des Kaolinits wirkt, beim Halloysit dagegen eine schwache Brechkraft, jeweils in der ersten Mahlstufe. Man fand, daß die Einflüsse der Naßvermahlung in der ersten Mahl-

stufe der Kaolinminerale weitgehend von deren Kristallgehalt abhängen und von einem gewisse Zeitpunkt ab von der strukturellen Vollkommenheit der Kaolinschicht, d. h. vom inneren Kristallinitätsgrad des ursprünglichen Kaolinminerals.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Taylor, A. W. (Coll. of Mineral Inds., The Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Ionenkonzentration auf der Oberfläche von Tonen.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 182–184, 1959.)

Die Gleichung $\beta\Gamma^2/4 = \varepsilon\,(C_{is} - c_{io})$ (β = Konstante, Γ = Ladungsdichte auf der Oberfläche eines Kolloids, c_{is} und c_{io} = Konzentrationen der Ionenarten i auf der Kolloidoberfläche und in der damit im Gleichgewicht stehenden Lösung), die die Beziehungen zwischen der Ladungsdichte der Kolloidoberfläche und der Ionenkonzentration ausdrückt, wird zur Grundlage einer theoretischen Betrachtung gemacht, deren Ergebnis ist: In Tonen, in denen die Ladungsdichte auf der Oberfläche so groß ist, daß der Faktor $\beta\Gamma^2/4$ groß im Vergleich zur Elektrolytkonzentration der umgebenden Lösung ist, ist die Ionenkonzentration nahe der Oberfläche des Kolloids unabhängig von der übrigen Elektrolytkonzentration, vorausgesetzt, daß diese nicht zu groß ist. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

West, R. R. und *W. G. Laurence* (Dept. of Ceramic Res., State Univ. of New York, College of Ceramics at Alfred Univ., Alfred, N. Y., USA). **Das plastische Verhalten einiger keramischer Tone.** (Ceram. Bull. **38**, 135–138, 1959.)

Für die Beurteilung des keramischen Verhaltens der Tone sind die am Montmorillonit adsorbierten Kationen von großer Bedeutung. Mittels des modifizierten *Brabender*-Plastographen können sehr kleine Mengen von Montmorillonit in Tonen aufgefunden werden, die u. U. durch Röntgen- oder Differential-Thermoanalyse nicht gefunden werden können. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

André, M. L. u. *M. J. O'Neal*, jr. (Shell Oil Co., Houston, Tex., USA). **Massenspektrographische Analysen von mittelviskosen Schmierölen.** (Anal. Chem. **31**, 164–169, 1959.)

Die Zusammensetzung von sieben mittelviskosen Schmierölen aus verschiedenen Bohrgebieten wurde durch massenspektrographische Untersuchungen bestimmt. Die Beziehung zwischen Isoalkangehalt und kondensiertem und nichtkondensiertem Cycloalkangehalt und dem Viskositätsindex der Öle wird gezeigt. Der Gehalt an Aromaten nimmt beim extrahierten Öl mit der Extraktionsdauer ab. Das Molekulargewicht der Aromaten im Raffinat nimmt mit fortschreitender Extraktionsdauer zu.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Kadmer, E. H. (München). **Ein Beitrag zur Beurteilung grenzflächenwirksam-„legierter" Öle und Emulsionen.** (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **22**, 185–196, 1956)

Durch Einführung des Begriffes der „Querschnittskennzahl" gelingt es, die mit Reibungsprüfgeräten unterschiedlicher Konstruktion und unterschiedlichen Arbeitsprinzips gewonnenen Ergebnisse über die Schmierfähigkeit von Kohlenwasserstoffölen mit und ohne grenzflächenaktive Zusätzen miteinander zu vergleichen und daraus Güteunterschiede zu ermitteln. Dies ergab sich aus Untersuchungen einiger Öle verschiedener Viskosität und verschiedenen Raffinationsgrades, die auf verschiedenartigste Weise legiert wurden, sowie von einigen Fettölen und synthetischen Estern, die jeweils in fünf verschiedenen Reibungsprüfgeräten vermessen wurden. Als Legierungsbestandteile kamen zur Anwendung: organische Chlorverbindungen, Schwefelverbindungen, Nitro- oder Aminoverbindungen, organische Phosphorverbindungen, ferner Verschnittsprodukte der Praxis aus zwei oder mehreren dieser Komponenten. Die legierten Öle waren in der Hauptsache zur Verwendung als Hochleistungsöle in der Metallbearbeitung, als Hochdruck-, Lager- und Getriebeöle vorgesehen. Besonders betrachtet wurden emulgierbare Öle, die durch einen gewissen Gehalt an hydrophilen Seifen oder Emulgatoren bzw. andere grenzflächenaktive Zusätze gekennzeichnet sind. In diesem Falle werden auch Literaturangaben über deren Verhalten bei Zerspanungsvorgängen des Drehens, des Bohrens und des Fräsens in die Diskussion über die Möglichkeiten zu betriebsnaher Beurteilung der Schmiereignung einbezogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Gieser, F. (Düsseldorf-Golzheim). **Über die Klassifikation von Wachsen.** (Fette, Seifen, Anstrichm. **61**, 21–23, 1959; vgl. Referat „Kolloid-Z." **161**, 96, 1958.)

Die als Ausgangspunkt einer zweckmäßigen Klassifikation dienenden Gesichtspunkte werden eingehend diskutiert. Als Einteilungsprinzip für die Hauptgruppen wird die Herkunft, für die Untergruppen die chemische Kennzeichnung als zweckmäßig erachtet. Mit Hilfe moderner Untersuchungsmethoden gelingt eine Definierung der einzelnen Gruppenglieder. Die Möglichkeiten zur Charakterisierung der einzelnen Wachsrohstoffe wird an einigen Beispielen der Hauptgruppen I „Mineralwachse" demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Bartlett, J. H., *J. Kirshenbaum* und *C. W. Muessig* (Esso Res. and Engng. Co., Linden, N. J., USA). **Oxo-Ätheralkohole – aussichtsreiche Verbindungen zur Waschmittelherstellung.** (Ind. Eng. Chem. **51**, 257–258, 1959.)

Bei der Herstellung sekundärer Alkohole nach dem Oxo-Verfahren entstehen verschiedene Nebenprodukte. Die höhersiedenden Anteile enthalten vorwiegend Ätheralkohole. Aus ihnen können durch Reaktion mit Äthylenoxyd gute Waschmittel gewonnen werden. *H. Lange* (Düsseldorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Das Stichwort

Einführung

kennzeichnet einen Typ wissenschaftlicher Literatur, der dazu dienen will, dem vielbeschäftigten Wissenschaftler auf knappem Raum eine brauchbare Übersicht über neue wissenschaftliche Erkenntnisse und Probleme zu vermitteln. Dieser Typ ist auch für die Nachkriegsproduktion unseres Verlages typisch geworden:

● **Einführung in die Ultrarotspektroskopie**

Von Dr. W. Brügel - Ludwigshafen

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 62)

2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

● **Einführung in die Mikrowellenphysik**

Von Prof. Dr. G. Klages - Mainz

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 64)

XII, 279 Seiten mit 135 Abb. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

● **Einführung in die Halbleiterphysik**

Von Prof. Dr. H. A. Müser - Frankfurt am Main

(Wiss. Forschg. Ber., Bd. 68)

Etwa XII, 240 Seiten mit 35 Abb. 1959. Brosch. ca. DM 33,—, Ganzln. ca. DM 35,—

● **Einführung in die Vektorrechnung**

Von Prof. Dr. H. Sirk - Wien

VIII, 128 Seiten mit 60 Abb. 1957. Ganzln. DM 16,—

● **Einführung in die Stöchiometrie**

Von Prof. Dr. P. Nylén - Stockholm und N. Wigren - Linköping

7. Auflage. XII, 218 Seiten. 1958. Kart. DM 12,—

DARMSTADT

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

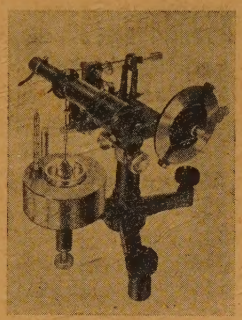
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: **Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen**

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: **Das Relaxationsverhalten der Materie**
2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: **Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials**

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

FILED IN STACKS
25Jan1960R

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany